



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CUPRATES SUPRACONDUCTEURS

Bruno Pignon

► To cite this version:

Bruno Pignon. CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU DOPAGE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CUPRATES SUPRACONDUCTEURS. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université François Rabelais - Tours, 2005. Français. NNT: . tel-00011536

HAL Id: tel-00011536

<https://theses.hal.science/tel-00011536>

Submitted on 3 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS
TOURS

Ecole Doctorale: Santé, Sciences et Technologie
Année universitaire: 2004/2005

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS

Discipline: Physique
Spécialité: Matériaux
Présentée et soutenue publiquement
Par:

Bruno Pignon

Le 07 décembre 2005

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU DOPAGE
SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CUPRATES
SUPRACONDUCTEURS**

Directeurs de thèse :
Larbi Ammor
Isabelle Monot-Laffez

JURY:

M. Larbi Ammor
M. Philippe Bourges
M. François Gervais
M. Ricardo Lobo
M. Christophe Marin
Mme. Isabelle Monot-Laffez
M. Jacques Noudem

Professeur
Ingénieur de Recherche HDR
Professeur
Chargé de Recherche HDR
Ingénieur de Recherche
Professeur
Maître de Conférence HDR

LEMA, Université de Tours
LLB, Saclay
LEMA, Université de Tours
ESPCI, Paris
CEA, Grenoble
LEMA, IUT de Blois
CRISMAT, IUT de Caen



Remerciements

Certaines personnes m'ont avoué qu'elles ne lisaient que les remerciements dans une thèse... Une chose est sûre, c'est que durant ces trois années, j'ai rencontré et travaillé avec beaucoup de monde. Je vais donc m'appliquer et essayer de n'oublier personne.

Je tiens, dans un premier temps, à remercier les membres du jury qui me font l'honneur d'accepter de juger cette thèse, à savoir François Gervais, Ricardo Lobo, Christophe Marin et particulièrement les rapporteurs Philippe Bourges et Jacques Noudem.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Isabelle Monot-Laffez et Larbi Ammor, mes codirecteurs de thèse pour m'avoir fait confiance tout au long de ce travail. Je remercie Isabelle de son appui et de sa disponibilité. Je remercie également Larbi de m'avoir laissé mon indépendance scientifique tout en me donnant les informations nécessaires à la bonne conduite de ce travail.

Pour les mesures et le traitement des données infrarouges, je remercie gracieusement Christophe Marin pour les échantillons ; Vinh Ta Phuoc d'avoir sacrifié des dimanches matins pour refroidir le cryostat et François Gervais, de m'avoir fait partager ses connaissances et de son aide pour la compréhension des résultats. Un gros merci aussi à Gisèle Gruener pour son agréable compagnie (je ne suis pas prêt d'oublier son art de cuisiner le Munster) mais également de son aide précieuse sur les « fits ». J'en profite pour remercier Domingos de Sousa pour m'avoir donné la toute dernière version de Focus, qui selon Gisèle, je répète : « Il est trop fort ce Domingos, sa dernière version elle « fite » trop vite, tu t'rends pas compte toi ». Au niveau des caractérisations des échantillons, je remercie le couple Lambert (Cécile et Sébastien) pour les analyses RX ; Emmanuel Veron pour le MEB ; Jacques Noudem pour les mesures d'aimantation et Jean-Marc Bassat et Rodolphe Decourt, d'avoir accepté de mesurer quelques courbes de résistivité. Je remercie également Eric Bruneton pour avoir analysé au MET les monocristaux.

Pour la synthèse des échantillons, je remercie Rui de Sousa, Sébastien Pruvost, Frédéric Schoenstein et particulièrement Fabien Giovannelli pour son regard critique sur la cristallogénèse. J'en profite pour saluer « l'équipe Blésoise » : Mustapha Zaghrioui, Nathalie Reveau et Tatiana Chartier.

Je remercie également les stagiaires qui ont participé à ce travail : Yannick Coulanges, Kevin Delhomme, Angelina Ruiz et Romain Maillot.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble du personnel technique : Sylvain Roger, Christophe Honstetter, Walter Saulquin, Sébastien Barranger, Denis Couratin, Pierrette Lamouret, Nathalie Doris, Viviane Souramasing, Micheline Barbey, Samira Sadoun et les mathématiciens Anne-Marie Chenais, Bernadette Vallée et Jean-Pierre Jacubek pour leur disponibilité et leur aide tout au long de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire de leur sympathie : Bernard Martinie, Yves Lansac, Jean-Claude Soret, Enrick Olive, Monique Gervais, Nguyen Hoahong, Patrick Drevet, Jacques Lecomte et Julien Jaume. Merci à Antoine Ruyter et Patrice Limelette pour leurs discussions enrichissantes sur ce travail de thèse.

L'ensemble de ce travail n'aurait pas pu être sans le soutien des proches et des amis de toujours. La rédaction de ce mémoire n'a pas été simple pour moi alors des grands mercis

à Nathaniel Obadia, Awatef Hassini, Virginie Brizé et Rodolphe Sopracrane d'avoir su trouver les mots pour me conforter. Je te remercie vraiment Rodolphe, à la fois pour ton humour, nos promenades dans le parc de Grandmont mais également pour avoir su donner des explications de phénomènes physiques de façon simple sans jamais me prendre de haut. Je suis très honoré de compter parmi mes amis : The Tété Family, Régis et Hervé ; nos jeunes mariés, David et Anne-Claire Catel ; l'équipe des parisiens-berrichons-auvergnats (et souvent bretons daxois) Frederic Legentil, Régis Durin; la MEUNIER ...Cécile et Valérie Thomé. Merci à tous de votre compréhension et pardon d'avoir manqué tant de fêtes ...

Pour finir, mes derniers remerciements s'adresseront à ma famille. Merci à mes parents pour m'avoir soutenu pendant toutes ces longues années d'études et des sacrifices qu'ils ont consentis. Je remercie également le restant de ma famille et de ma belle-famille pour leur respect envers mon travail.

Enfin, le plus grand des mercis à toi, ma chérie, pour avoir toujours su m'aider et me supporter pendant cette grande période. Mais souviens-toi, tout le monde n'a pas la chance d'avoir un docteur dans sa famille ...

SOMMAIRE

Introduction	1
--------------------	---

I. Propriétés électroniques générales des cuprates

1 Diagramme de phase.....	5
1.1 Région antiferromagnétique.....	6
1.1.1 Etude des composés parents	6
1.1.2 Effet du dopage en trous dans les cuprates	9
1.2 Etat supraconducteur	10
1.2.1 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité.	10
1.2.2 Symétrie d du gap dans les SHTc.....	11
1.2.3 Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique de la supraconductivité	15
1.3 Etat normal.....	17
1.3.1 Comportement non-liquide de Fermi.....	17
1.3.2 Phase de pseudo-gap.....	18
1.4 Approche Théorique	20
1.4.1 $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles.....	20
1.4.1.1 Modèle de point critique quantique	21
1.4.2 $U \gg t$ Modèles de corrélations fortes	22
1.4.2.1 Modèle RVB.....	23
1.4.2.2 Modèle de pré-appariement.....	24
1.4.2.3 Modèle de rubans de charges	24
1.5 Rubans de charge « Stripes »	25
1.6 Modèle de résistivité.....	27
1.7 Effet d'une impureté non-magnétique	28
1.8 Problématique.....	30

II. Echantillons et techniques expérimentales

2.1 Echantillons	31
2.1.1 Propriétés structurales des cuprates supraconducteurs	31
2.1.1.1 Structure cristalline de Bi-2212	32
2.1.1.2 Structure cristalline de La_2CuO_4	32
2.1.2 Effet du dopage.....	34
2.1.2.1 Effet du dopage sur T_c : cas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	34
2.1.2.2 Effet du dopage du dopage Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sur la structure cristallographique.....	34
2.1.2.3 Effet du dopage à l'yttrium sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	35
2.1.2.4 Effet d'autres dopants R sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	36
2.2 Techniques expérimentales	38

2.2.1 Spectroscopie infrarouge.....	38
2.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson	38
2.2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier	40
2.2.1.3 Cryostat.....	42
2.2.1.4 Précisions des mesures	42
2.2.2 Résistivité.	45
2.2.2.1 Enceinte cryogénique.....	45
2.2.2.2 Le porte-échantillon	46
2.2.2.3 La bobine de champ magnétique et le contrôleur de température	46
2.2.2.4 Réalisation des contacts	46
2.2.2.5 Acquisition des données	47
2.2.3 Techniques de caractérisation.....	48
2.2.3.1 Diffraction de rayons X.....	48
2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	48
2.2.3.3 Mesures d'aimantation	49

III. Spectroscopie infrarouge de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

3.1 Réponse optique des cuprates.....	51
3.1.1 Conductivité optique.....	52
3.1.1.1 Modèle à deux composantes : Drude + MIB.....	52
3.1.1.2 Modèle à une composante : Drude généralisé	54
3.1.2 Evolution de la réponse optique en fonction du dopage et de la température	55
3.1.2.1 Phase supraconductrice	55
3.1.2.2 Phase de pseudo-gap	57
3.1.2.3 Stripes.....	58
3.2 Spectroscopie de réflexion	59
3.2.1 Interaction lumière-matière.	59
3.2.1.1 Equations de Maxwell.....	60
3.2.1.2 Relations dans un milieu linéaire, isotrope et homogène.....	60
3.2.1.3 Propagation des ondes électromagnétiques	60
3.2.2 Grandeurs optiques.....	62
3.2.3 Phonons actifs en infrarouge.....	63
3.2.4 Transformation de Kramers-Krönig	63
3.3 Modèle de la fonction diélectrique.....	64
3.3.1 La fonction diélectrique	64
3.3.2 Modèle de Drude - Susceptibilité plasma	66
3.3.3 Modèle de Lorentz – Susceptibilité ionique.....	67
3.3.4 Fonction diélectrique complète.....	69
3.4 Résultats expérimentaux.....	69
3.4.1 Echantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	70
3.4.1.1 Croissance cristalline.....	70
3.4.1.2 Caractérisations	70
3.4.2 Spectres de réflectivité.....	72
3.4.3 Ajustement du spectre de réflectivité.....	76
3.4.3.1 Etude suivant ab	77
3.4.3.2 Evolution suivant	82
3.4.4 Conductivité optique.....	86
3.4.4.1 Evolution de la conductivité des plans ab.....	86
3.4.4.2 Evolution de la conductivité suivant l'axe c	88

3.4.5 Phase supraconductrice.....	90
3.4.6 Phase de pseudo-gap.....	91
3.4.7 Stripes.....	100
3.5 Conclusion	101

IV. Etude de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

4.1 Synthèse par voie solide	103
4.1.1 Diffraction de rayons X.....	104
4.1.1.1 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la température	105
4.1.1.2 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du temps des calcinations.....	105
4.1.1.3 Influence du pastillage.....	106
4.1.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	107
4.1.3 Bilan de la voie solide	108
4.2 Synthèse par voie citrate modifiée	108
4.2.1 Diffraction de rayons X	110
4.2.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	111
4.2.3 Etude dilatométrique.....	112
4.3 Caractérisation des compositions dopées $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	114
4.3.1 Diffraction de rayons X.....	116
4.3.1.1 Influence du dopage en yttrium	116
4.3.1.2 Effet du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	119
4.3.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	121
4.3.3 Analyses EDS - WDS.....	122
4.3.4 Analyses thermogravimétriques (ATG).....	124
4.4 Mesures physiques	126
4.4.1 Mesures d'aimantation	127
4.4.1.1 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$..	127
4.4.1.2 Effet de la substitution du zinc sur site cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	128
4.4.2 Mesures de résistivité.....	130
4.4.2.1 Rappels.....	130
4.4.2.2 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$...	132
4.4.2.3 Localisation des états par le dopage	137
4.4.2.4 Effet de la substitution du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	141
4.4.2.5 Influence de la nature du dopant sur site calcium dans les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	149
4.5 Conclusion.....	152

V. Croissance cristalline de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ par fusion de zone

5.1 Diagramme de phase des cuprates de bismuth	155
--	-----

5.2 Croissance cristalline par fusion de zone	156
5.2.1 Principe du four à image.	156
5.2.2 Fusion de zone appliquée à un composé non congruent	158
5.3 Croissance cristalline de la composition non dopée	159
5.3.1 Poudres et mise en forme des barreaux	159
5.3.2 Optimisation des paramètres de croissance.....	160
5.3.2.1 Croissance avec une pastille de solvant	160
5.3.2.2 Influence de la densification du barreau	160
5.3.2.3 Croissance des monocristaux	164
5.3.3 Caractérisation des monocristaux	165
5.3.3.1 Analyses MEB/EDS-WDS	165
5.3.3.2 Diffraction des rayons X.....	166
5.3.3.3 Analyse MET à haute résolution	166
5.3.3.4 Mesure d'aimantation	167
5.3.3.5 Mesure de transport	168
5.3.4 Conclusion	169
5.4 Croissance de monocristaux substitués $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	169
5.4.1 Croissance de monocristaux de composition nominale	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$	
5.4.1.1 Analyses MEB/EDS-WDS	170
5.4.1.2 Mesures de transport	171
5.4.1.3 Conclusion	172
5.4.2 Courbe de distribution	172
5.4.3 Croissance de monocristaux de composition finale	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$	174
5.4.3.1 Analyses EDS-WDS	174
5.4.3.2 Mesures d'aimantation	175
5.5 Conclusion	175

Conclusion générale et perspectives.....	177
--	-----

Bibliographie

Annexes A et B

Glossaire

YBCO	: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
LSCO	: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$
BSCCO	: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$
Bi-2221	: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
Bi[Y]-2212	: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

ARPES	: Photoémission Résolue en Angle (Angle Resolved Photoemission)
AF	: Antiferromagnétique
ATG	: Analyse Thermogravimétrique
BCS	: Bardeen, Cooper et Schrieffer (Théorie)
BSE	: Electrons rétro-diffusés (backscattered electrons)
EDS	: Détection à Spectroscopie d'énergie (Energy dispersive Spectrometry)
FIR	: Infrarouge lointain (Far Infrared)
FWMH	: Pleine largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
KKT	: Transformation de Kramers-Krönig
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MET	: Microscopie électronique à transmission
MIB	: Bande infrarouge moyenne (Middle Infrared Band)
MIR	: Infrarouge moyen (Middle Infrared)
NAFL	: Liquide de Fermi proche d'un état antiferromagnétique (Nearly Antiferromagnetic Fermi Liquid)
NIR	: Infrarouge proche (Near Infrared)
QCP	: Point critique quantique (Quantum Critical Point)
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RVB	: Resonating Valence Bond (Modèle théorique)
RX	: Rayons X
SE	: Electrons secondaires
SHTc	: Supraconducteur à haute température critique
SQUID	: Superconducting Quantum Interface Device
STM	: Spectroscopie à effet tunnel (scanning tunneling microscope)
TSFZ	: Fusion de zone flottante avec solvant (Travelling Solvent Fusion Zone)
VRH	: Conduction par sauts de trous (Variable range hopping)
WDS	: Détection à Spectroscopie en longueur d'onde (Wavelength dispersive Spectrometry)

Introduction

Introduction

La supraconductivité est une des plus fascinantes manifestations de la mécanique quantique. Elle est caractérisée par deux propriétés remarquables : une résistance nulle et l'expulsion du champ magnétique (effet Meissner). En 1911, K. Onnes découvre que le mercure a une résistance nulle en dessous de 4,15 K ce qui lui valu le prix Nobel de Physique en 1913. La découverte de l'effet Meissner date de 1939 avec du plomb. L'explication théorique du mécanisme de la supraconductivité date de 1957 avec la théorie BCS de J. Bardeen, L. Cooper et J.R. Schrieffer (Prix Nobel en 1973). Cette théorie explique qu'il y a condensation de quasi-particules (excitations électroniques d'un métal se comportant comme des particules libres et indépendantes) en une fonction d'onde macroscopique composée de paires d'électrons : les paires de Cooper. Cette même théorie prévoyait une température critique T_c de transition supraconductrice ne pouvant dépasser 25 K. Pendant 75 ans, la meilleure T_c connue était 23 K sur le composé Nb_3Ge .

En 1986, A. Müller et J. Bednorz synthétisent le cuprate $La_{1,8}Ba_{0,2}CuO_4$ avec une T_c de 30 K ! La supraconductivité à haute température critique était découverte et prima les auteurs du prix Nobel en 1987. Dès lors, une véritable course à la T_c a été lancée. En 1987, P. Chu découvre le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec une T_c de 92 K ; T_c au dessus de la température de liquéfaction de l'azote ($T_1 = 77$ K), liquide cryogénique moins onéreux que l'hélium liquide ($T_1 = 4$ K). Aujourd'hui la meilleure T_c connue est de 138 K sur le composé $Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,33}$. Théoriquement, l'application de BCS est remis en cause : la température critique maximale prédite est largement dépassée. Selon P. Anderson, le couplage électron/phonon responsable de la formation des paires de Cooper ne peut pas expliquer des T_c aussi élevées.

Vingt ans après la découverte de la supraconductivité à haute température critique, son origine est toujours fortement débattue. Malgré quelques déceptions sur les valeurs de T_c découvertes et les applications potentielles, la compréhension des propriétés fondamentales des cuprates a nettement progressé. En fait, la problématique ne se cantonne pas qu'à l'état supraconducteur mais également à tout le diagramme de phase température – taux de porteurs (T, p).

Les cuprates supraconducteurs sont caractérisés par une structure lamellaire, constituée de plans CuO_2 alternés par d'autres couches. Les substitutions chimiques dans ces couches intermédiaires contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) dans les plans CuO_2 . Sans ce dopage, il n'existe pas de porteurs de charge dans les plans CuO_2 et les moments magnétiques des atomes de Cu sont alignés dans un ordre antiferromagnétique. En augmentant le taux de dopage, les cuprates évoluent de cet état isolant de Mott antiferromagnétique vers l'état supraconducteur. A une concentration de porteurs de charge particulière (dopage optimal), on obtient une température critique maximale. Autour de cette température, on définit les régions sous-dopées et sur-dopées où la température critique diminue. Au delà de la phase supraconductrice, il existe d'autres phases avec des propriétés physiques différentes en fonction du dopage. Ces phases sont indiquées sur la figure 1 où est représenté le diagramme (T, p) avec T la température et p le nombre de charges par atome de Cuivre dans les plans CuO_2 .

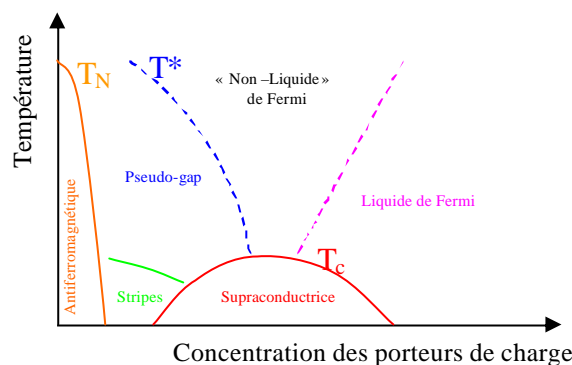


Figure 1 : Diagramme de phase générique Température – Concentration des porteurs de charge pour les cuprates

Pour comprendre le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique, il est nécessaire de comprendre les propriétés physiques des différentes phases de l'état normal de ces matériaux. En effet, dans un large intervalle de température au dessus de T_c , les cuprates révèlent des propriétés métalliques qui ne rentrent pas dans la définition d'un métal conventionnel au sens de la théorie du liquide de Landau-Fermi. Des expériences ont montré l'ouverture d'un pseudo-gap dans le spectre des excitations de spin et de charge en dessous d'une certaine température T^* ($>T_c$). Dans le même intervalle de température, Tranquada a observé dans le composé $\text{La}_{0,14}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ des modulations de spins antiferromagnétiques. Celles-ci mettent en évidence la formation de rubans de charge unidimensionnels dans les plans CuO_2 séparés par des régions antiferromagnétiques sans charge : « stripes »¹. Bien que l'ensemble de ces phases soit reconnu et généralement accepté, leur origine et leur comportement vis à vis du phénomène de supraconductivité à haute température critique restent fortement débattus.

Dans cette thèse expérimentale, nous allons tenté d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes mis en jeux dans ces différentes phases. Pour cela, nous allons étudier deux familles de cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi[Y]-2212). Leur comparaison est utile pour savoir différencier les propriétés génériques des cuprates de celles qui sont plus spécifiques à un propre composé. Les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été obtenus sur deux monocristaux de LSCO : $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$; sur des échantillons céramiques et des monocristaux $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Tous ces composés ont des taux de porteurs différents : $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ est un composé sous-dopé alors que $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ est le dopé optimum. Le dopage en yttrium de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ permet de faire évoluer le taux de porteurs des plans CuO_2 . Il est connu que la substitution du zinc, impureté non magnétique, sur le site du cuivre diminue fortement la température critique. Certaines études ont associé cette diminution à une signature de stripes, où le zinc serait un centre d'ancrage de fluctuations de charges et de spins. Nous nous intéresserons à l'influence de la substitution du zinc sur les propriétés physiques des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

¹ L'équivalent français est « rubans ». Il est d'usage dans la communauté scientifique d'employer le mot en anglais. A ce propos, je m'efforcerai tout au long de la thèse d'employer une sémantique et une numérotation française. Toutefois, certaines figures et certains termes, extraits de publications demeureront en anglais.

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres. Le premier est une présentation des propriétés électroniques des cuprates. Les différentes phases montrées dans la figure 1 y seront examinées plus en détails. Les structures cristallines des deux familles de cuprates ici étudiées et les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse font l'objet du chapitre 2. Le troisième chapitre s'intéresse à la conductivité optique des deux monocristaux LSCO. Les mesures de spectroscopie infrarouge obtenues en fonction de la température ont permis d'étudier l'évolution de la conductivité optique des échantillons. Le quatrième chapitre porte sur l'étude d'échantillons céramiques de Bi-2212 dopés yttrium et substitués en zinc. Dans un premier temps, nous comparerons deux méthodes d'élaboration : réaction à l'état solide et voie citrate modifiée. Différentes techniques de caractérisation : Rayons X, MEB ; EDS et WDS, ATG et dilatométrie permettront de conclure sur la meilleure voie d'élaboration de poudres monophasées en vue de la croissance de monocristaux. Dans un deuxième temps, nous étudierons les propriétés physiques de ces poudres à travers des mesures d'aimantation et de résistivité. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution des propriétés de transport dans ces céramiques en fonction du dopage à l'yttrium et de la substitution au zinc. Le cinquième chapitre est consacré à la croissance des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. Nous présenterons les difficultés de croissance de ces monocristaux, et nous montrerons pourquoi leur synthèse dans un four à image est une technique bien adaptée à ces composés. Après les avoir caractérisés, des études de leurs propriétés physiques seront entreprises. En conclusion de ce travail, nous ferons un bilan des résultats obtenus et dresserons un ensemble de perspectives.

INTRODUCTION

CHAPITRE I

Propriétés électroniques générales des cuprates

1 Diagramme de phase	5
1.1 Région antiferromagnétique	6
1.1.1 Etude des composés parents	6
1.1.2 Effet du dopage en trous dans les cuprates	9
1.2 Etat supraconducteur	10
1.2.1 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité.	10
1.2.2 Symétrie d du gap dans les SHTc.....	11
1.2.3 Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique de la supraconductivité	15
1.3 Etat normal	17
1.3.1 Comportement non-liquide de Fermi	17
1.3.2 Phase de pseudo-gap	18
1.4 Approche Théorique.....	20
1.4.1 $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles	20
1.4.1.1 Modèle de point critique quantique	21
1.4.2 $U \gg t$ Modèles de corrélations fortes	22
1.4.2.1 Modèle RVB	23
1.4.2.2 Modèle de pré-appariement.....	24
1.4.2.3 Modèle de rubans de charges	24
1.5 Rubans de charge « Stripes ».....	25
1.6 Modèle de résistivité.....	27
1.7 Effet d'une impureté non-magnétique	28
1.8 Problématique	30

Diagramme de phase (T, dopage)

Le changement complexe des propriétés électroniques des cuprates est décrit par leur diagramme de phase (T, dopage). En variant le dopage en porteurs, les propriétés électroniques varient d'une région antiferromagnétique à un liquide de Fermi en passant par la région supraconductrice. Au dopage optimum, la température de transition supraconductrice est maximale. Les régions à droite et à gauche de ce dopage optimal s'appellent respectivement la région sur-dopée et sous-dopée du diagramme de phase. En-dessous de la température de pseudo-gap T^* , il y a suppression des excitations électroniques de basse énergie. Entre l'état antiferromagnétique et la région supraconductrice, il y a ségrégation de spins et de trous dans la région stripes.

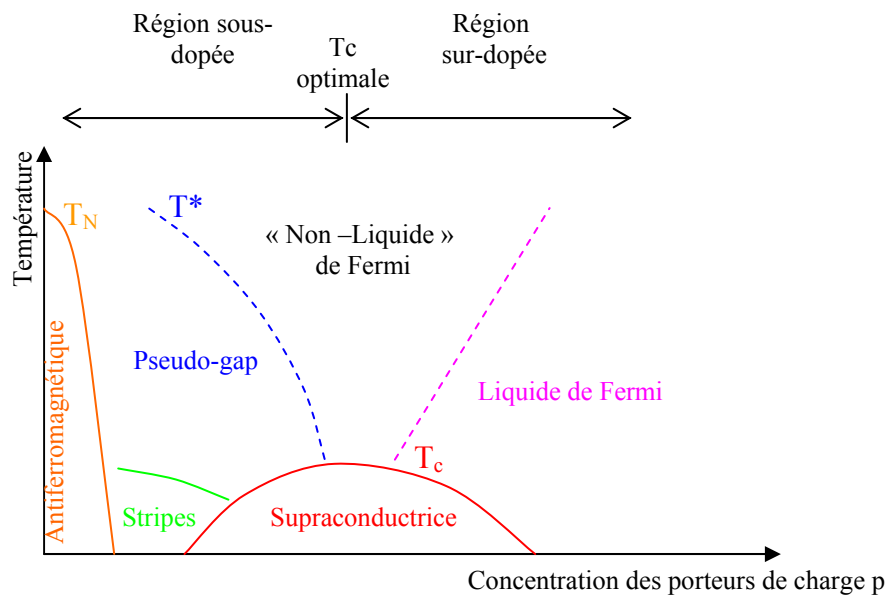


Figure 1.1 : Diagramme de phase générique Température – Concentration des porteurs de charge pour les cuprates.

Le diagramme de phase de la figure 1.1 ci-dessus est générique aux différentes familles de cuprates. Mais les valeurs de T_c , T_N varient non seulement d'un composé à un autre, mais également, au sein d'une famille, lorsqu'on change le nombre de plans de CuO_2 par maille. De plus, il est rarement possible de recouvrir l'ensemble du diagramme de phase pour un matériau et un type de dopage donné. Ces variations d'une famille à l'autre sont résumées, pour les familles de cuprates les plus étudiées, dans la figure 1.2.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

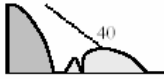
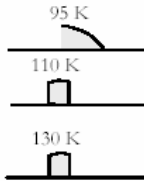
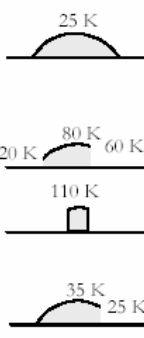
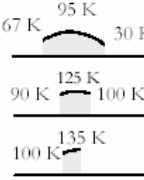
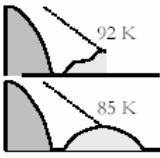
composé	nb plans / surnom	diagramme de phase	spécificités
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	1/0201		Effets structuraux liés aux tilts des octaèdres d'oxygènes, distortion à $x=1/8$ Dopage inhomogène.
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/2201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x} / \text{Bi}_2\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{CuO}_{6+y}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$	1/2201 2/2212 3/2223 2/2212		Superstructure incommensurable liée à une modulation des plans réservoirs BiO. Dopage peut-être inhomogène. Se clivent facilement donc idéaux pour des techniques de surface. Très anisotropes.
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$	1/1201 2/2212 3/2223		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface.
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	2/123		Homogène. Difficile à étudier par des techniques de surface. Réservoirs : des chaînes Cu-O-Cu qui confèrent une certaine anisotropie dans le plan. Peu anisotrope selon c. Le dopage x est différent du nombre de porteurs par plans. (NB: il existe un composé à dopage non variable, donc sans désordre : $\text{YBa}_2\text{Ca}_4\text{O}_8$ sous-dopé $T_C=80\text{K}$)

Figure 1.2 : Cuprates les plus étudiés avec leur diagramme de phase (T, porteurs) et certaines spécificités. Ce tableau donne des caractéristiques générales, mais n'est précis ni sur les valeurs de températures, ni sur les intervalles de dopage donnés [Bobroff2004].

1.1 Région antiferromagnétique

1.1.1 Etude des composés parents

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Les propriétés électriques et magnétiques des cuprates proviennent des électrons d des cations de cuivre des plans CuO_2 (Cu^{2+} configuration $3d^9$) et de la manière dont les atomes de cuivre et oxygène sont ordonnés dans la structure pérovskite.

Le décompte des valences des composés parents (non dopés) montre que toutes les couches atomiques de tous les atomes sont remplies, sauf pour les neuf électrons de la couche 3d de Cu^{2+} . La dégénérescence orbitale d'ordre 5 de la couche 3d des atomes de cuivre est levée sous l'effet du champ cristallin. Pour une symétrie quadratique ou orthorhombique du réseau cristallin, et avec l'atome de cuivre au milieu d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, la levée de dégénérescence se traduit par l'apparition des orbitales (par ordre décroissant d'énergie) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{yz} , d_{xz} et d_{xy} (Cf. figure 1.3). $d_{x^2-y^2}$ pointent vers les orbitales des oxygènes voisins des plans CuO_2 et d_{z^2} vers celles des oxygènes des plans supérieurs et inférieurs. d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} pointent vers les autres directions. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ se trouve donc avec un électron non apparié de spin $\frac{1}{2}$ (un trou par site cuivre ou demi-remplissage). Le champ cristallin sépare aussi les trois orbitales 2p des oxygènes du plan, donnant lieu (par ordre décroissant d'énergie) à une orbitale $\pi_{||}$ parallèle au plan CuO_2 ; une orbitale π_{\perp} et une orbitale σ pointant vers les cuivres voisins. L'énergie de l'orbitale $2p_{\sigma}$ (ou π_{\perp}) est très proche de celle de l'orbitale $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre, il y a recouvrement géométrique de ces deux orbitales et donc une forte hybridation entre elles.

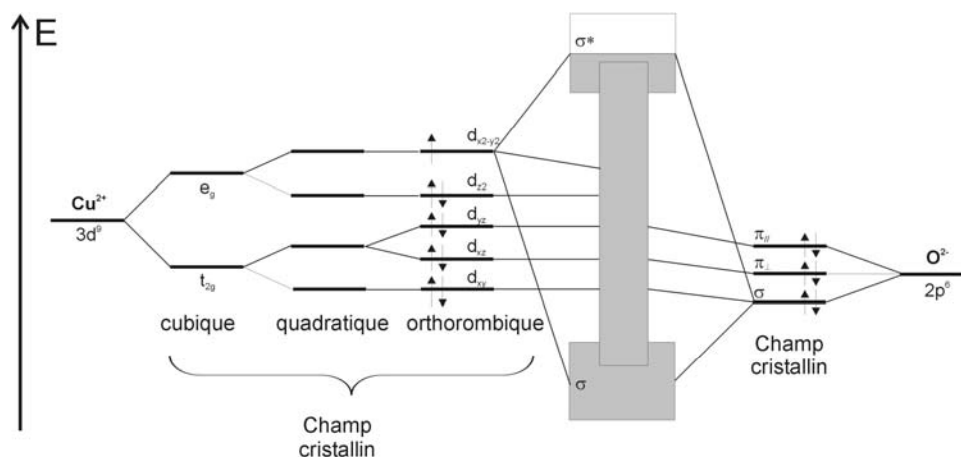


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure de bandes. Les niveaux d'énergie sont séparés sous l'effet du champ cristallin.

Ainsi, en absence de dopage, la physique des cuprates devrait être dominée par les bandes anti-liantes $\text{Cu} (3d_{x^2-y^2}) - \text{O} (2p_{\sigma})$ qui se trouvent à moitié pleines (un électron provenant du cuivre). La théorie des bandes prédit alors un état métallique non magnétique, mais l'expérimentation montre que ces composés à dopage nul sont des isolants antiferromagnétiques avec un gap isolant de l'ordre de 1 à 2 eV [Tanner1990]. Cette défaillance de la théorie des bandes est expliquée par les fortes corrélations électroniques dans ces systèmes. La forte répulsion coulombienne U entre les deux électrons sur le même site cuivre les force à rester les plus éloignés possible l'un de l'autre. L'énergie Δ qui sépare les états vacants du métal des états 2p remplis de l'oxygène et W la largeur de bande de l'oxygène doivent être pris en compte [Zaanen1985]. Les différentes possibilités sont indiquées sur la figure 1.4. La répulsion coulombienne U sépare donc la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre en deux niveaux (dits de Hubbard) dont le niveau le plus bas est occupé par l'électron célibataire, et le niveau haut est vide. La bande $2p_{\sigma}$ de l'oxygène se trouve entre les deux niveaux de Hubbard (bande de conduction) par un gap Δ_{CT} de transfert de charge : il s'agit donc d'un isolant à transfert de charges [Imada1998].

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

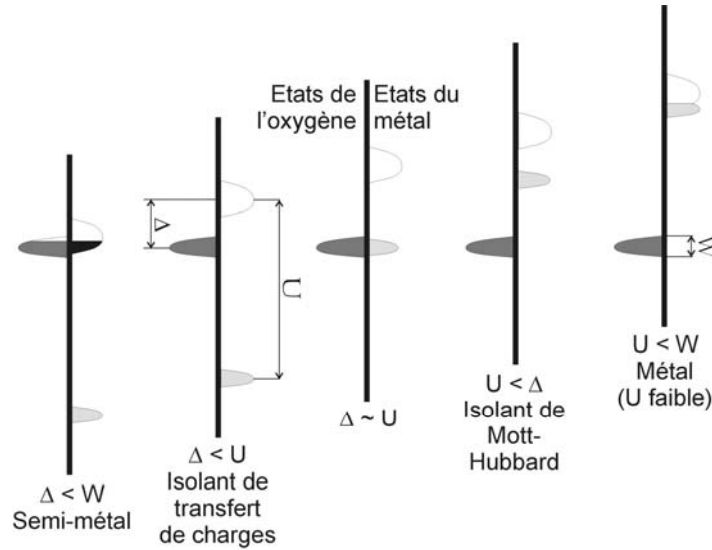


Figure 1.4 : Représentation schématique des bandes dans le modèle ZSA [Zaanen1985]. U est la différence d'énergie entre les orbitales d'énergie maximale et minimale du cation ; Δ est la différence d'énergie entre les orbitales du métal et de l'oxygène et W est la largeur de l'orbitale de l'oxygène. Dans les cuprates supraconducteurs non dopés $W < \Delta < U$: le matériau est un isolant à transfert de charge.

- Propriétés magnétiques

Il est énergiquement plus favorable pour les spins résiduels de Cu ($S = \frac{1}{2}$) des orbitales $d_{x^2-y^2}$ de s'aligner dans un ordre antiferromagnétique, ce qui est typique des liaisons Cu – O – Cu à 180° [Rice1997]. Cet ordre est réalisé via une interaction de super-échange [Anderson1958] entre les spins de Cu [Goodenough1971], séparés par les électrons des orbitales 2p des oxygènes. (Un faible ordre ferromagnétique peut être trouvé dans les liaisons Cu – O – Cu à 90° , comme celui obtenu dans le cuprate « cousin » SrCuO_2 [Rice1997]). Les expériences de rotation Muon Spin et de diffusion inélastique de neutrons confirment l'existence d'un ordre tridimensionnel antiferromagnétique des moments de Cu^{2+} dans La_2CuO_4 [Birgeneau1988; Endoh1988; Thio1988]. L'intégrale J d'échange entre les spins premiers voisins prévoit une température de Néel entre 1000 et 1700 K qui est réduite à 300 K à dopage nul à cause du caractère bidimensionnel des SHTc [Aharony1988]. Cet ordre tridimensionnel antiferromagnétique est détruit au dessus de la température de Néel ($T_N = 320 - 325$ K pour $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$) [Chen1995; Thurston1989].

Les propriétés magnétiques dans les plans CuO_2 sur un réseau carré sont décrites par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.1)$$

Où $S_{i,j}$ sont les spins $\frac{1}{2}$ sur les sites i, j et J l'intégrale d'échange.

Une valeur de J positive entraîne une interaction entre les spins antiferromagnétique et si $J < 0$, il y a interaction ferromagnétique. Pour les cuprates, le paramètre J est positif, les spins s'alignent donc dans un ordre antiferromagnétique. Une présentation schématique est représentée sur la figure 1.5 :

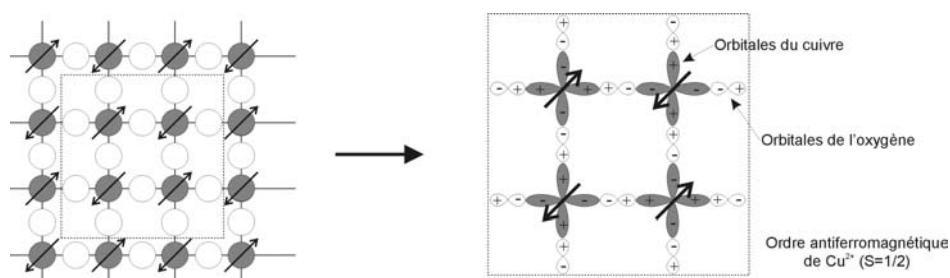


Figure 1.5 : Représentation schématique de la structure magnétique des plans CuO_2 dans les cuprates non dopés. Les cercles (orbitales) grisés correspondent au cuivre, les cercles (orbitales) blancs à l'oxygène.

En conclusion, les cuprates présentent non seulement une forte anisotropie cristallographique, mais également électronique et magnétique.

1.1.2 Effet du dopage dans les cuprates

Le dopage est l'opération qui modifie la concentration des porteurs de charges dans les plans CuO_2 . Il existe deux façons de doper le composé : soit en substituant un cation par un autre de valence différente (dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, on substitue des La^{3+} par des Sr^{2+}), soit en ajoutant des oxygènes supplémentaires (dans Bi-2212, sous différents recuits d'oxygène, on peut insérer des oxygènes dans les plans BiO). Dans tous les cas, le dopage correspond à un transfert de charges depuis les blocs réservoirs vers les plans CuO_2 .

Dans cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'à des dopages par un cation de valence différente. Nous étudierons deux composés dopés LSCO ($\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$) et des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopés à l'yttrium : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

- Influence sur les propriétés électroniques et magnétiques

Dans les composés non dopés (parents), les plans avoisinants les plans CuO_2 sont constitués de cations trivalents X^{3+} (La^{3+} pour La_2CuO_4 ou Bi^{3+} pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Seulement deux des trois électrons fournis par X^{3+} sont nécessaires à la liaison $\text{X}^{3+} \text{O}^{2-}$. L'électron restant est transféré aux plans $\text{Cu}^{2+}(\text{O}^{2-})_2$. L'unité de maille CuO_2 prend un électron aux deux couches avoisinantes XO assurant ainsi la neutralité électronique.

Mais lorsque un ion divalent Z^{2+} est substitué partiellement à l'ion trivalent X^{3+} , un déficit d'électron est créé dans les plans CuO_2 . Ce procédé peut également être décrit comme une introduction de trous dans les plans cuivre-oxygène. Ces trous transforment les états $3d^9$ de Cu^{2+} en Cu^{3+} ($S = 0$), ces ions représentent en fait un état de liaison Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$) avec un trou résidant principalement dans les quatre orbitales voisines 2p des oxygènes : ce qu'on appelle un singulet de « Zhang-Rice » [Zhang1997] (Cf. §1.4.2). L'introduction de porteurs de charges de type trous modifie significativement l'ordre à longue portée antiferromagnétique du système comme le montre la figure 1.6.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

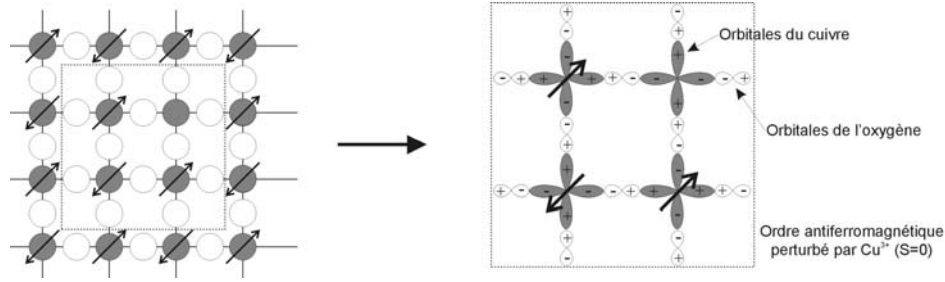


Figure 1.6 : Représentation schématique de l'influence du dopage en trou sur l'ordre antiferromagnétique des plans CuO_2

La destruction locale de l'ordre antiferromagnétique par le dopage, entraîne une diminution nette de la température de Néel T_N . A un niveau de dopage critique, le transfert d'électrons permet à un ion Cu^{3+} ($S = 0$) d'échanger sa position avec un ion Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$). Par conséquent, les trous deviennent mobiles et l'isolant de Mott est détruit.

1.2 Etat supraconducteur

La découverte de supraconductivité dans les cuprates en 1986 par Bednorz et Müller [Bednorz1986] jeta un vif engouement chez les physiciens parce que celle ci est obtenue à partir d'un isolant de Mott antiferromagnétique dopé. Aujourd'hui, le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique (SHTc) n'est toujours pas élucidé, malgré d'intenses efforts de recherche. Un rôle important est joué par les plans antiferromagnétiques CuO_2 et le dopage des composés. Dans ce paragraphe, l'évolution de la supraconductivité en fonction du dopage est décrite. Pour mieux comprendre les différences fondamentales entre les supraconducteurs conventionnels et les SHTc, nous montrerons la théorie BCS qui décrit les supraconducteurs conventionnels.

1.2.1 Théorie BCS : une description microscopique de la supraconductivité

La supraconductivité conventionnelle est décrite, à l'échelle microscopique, par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [Bardeen1957]. Cette théorie réside sur le modèle du liquide de Fermi où les électrons sont en interaction en présence d'un potentiel attractif. L'interaction entre les électrons et les phonons (modes de vibrations du réseau) peut offrir un tel potentiel attractif : un premier électron polarise le milieu en attirant les ions positifs environnants; cet excès d'ions positifs attire à son tour un second électron, donnant une attraction effective entre ces deux électrons. Si cette interaction est suffisamment forte pour surpasser l'interaction répulsive coulombienne, cela conduit à une augmentation nette du potentiel attractif. Les paires de Cooper constituent des états singulets de spins, c'est à dire deux particules de charges égales avec des moments de spins égaux mais opposés : il s'agit de bosons.

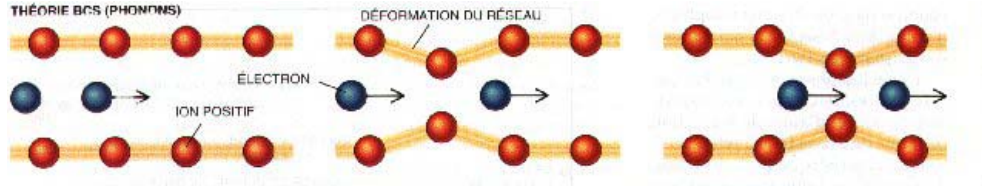


Figure 1.7 : Représentation schématique de l'attraction entre deux électrons.

La supraconductivité est par conséquent une condensation de Bose-Einstein de paires de Cooper dans un seul niveau d'énergie. Dans l'état supraconducteur, les électrons libres forment une fonction d'onde macroscopique :

$$\Psi = \sqrt{n_s} \cdot e^{i\varphi} \quad (1.2)$$

Cet état supraconducteur peut passer à l'état normal soit en brisant des paires de Cooper ($n_s \rightarrow 0$), soit par la présence d'hétérogénéités spatiales qui entraînent une perte de la cohérence de phase ($\varphi \rightarrow \varphi(r)$). La formation des paires de Cooper fait apparaître un gap d'énergie au voisinage du niveau de Fermi à $T < T_c$. Ce gap supraconducteur est une signature que les électrons ou des trous sont appariés et que ces paires « naviguent » de façon cohérente dans le matériau.

Dans la théorie BCS, la température critique T_c , comme le gap supraconducteur Δ_s , dépend de façon exponentielle de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et du potentiel attractif V . Ceci conduit à un rapport constant entre Δ_s et T_c pour des supraconducteurs conventionnels :

$$\frac{2 \cdot \Delta_s(0)}{k_B \cdot T_c} \approx 3,53 \quad (1.3)$$

Le caractère spécifique du gap supraconducteur dans les cuprates supraconducteurs diffère néanmoins de la description BCS. L'ouverture d'un gap supraconducteur exactement à T_c , a été uniquement reporté pour des cuprates sur-dopés [Laughlin1997]. Dans les sous-dopés, un gap s'ouvre déjà à une température plus élevée que la température critique. Ce (pseudo) gap se transforme doucement en gap supraconducteur en diminuant la température [Kugler2001]. Ce pseudo-gap fera l'objet d'un prochain paragraphe. Le gap supraconducteur $2\Delta_s$ des cuprates est plus large que les $3,53k_B T_c$ prédits par la théorie BCS. La spectroscopie de photo-émission résolue en angle (ARPES) indique que le gap supraconducteur a une symétrie d'onde d au lieu de la symétrie s isotrope utilisée pour le calcul de la théorie BCS [Loeser1996].

L'effet isotopique, signature d'une mise en paire via les phonons (BCS), n'est pas systématiquement observé dans les SHTc [Zhao2001]. Par exemple, dans YBaCuO, on n'a pas d'effet isotopique en remplaçant ^{16}O par ^{18}O [Batlogg1987]. Finalement, les expériences étudiant la densité des états par spectroscopie par effet tunnel (STM) révèlent une densité d'états limitée du gap supraconducteur par rapport à la théorie BCS [Kugler2001]. Ces déviations de la théorie BCS peuvent être une conséquence d'un comportement différent de mécanisme d'appariement dans les cuprates supraconducteurs.

1.2.2 Symétrie d du gap dans les SHTc

Dans les supraconducteurs conventionnels, le gap a une symétrie de type s . Autrement dit, le paramètre d'ordre est isotrope vis à vis du vecteur d'onde des porteurs.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Dans les cuprates supraconducteurs, la symétrie du gap est de type d. Par conséquent, il existe des points sur la surface de Fermi où le paramètre d'ordre s'annule. Ces points nodaux impliquent l'existence d'excitations à basse énergie où le gap est nul.

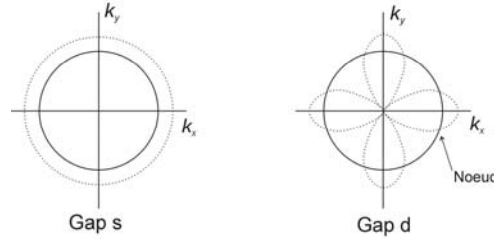


Figure 1.8 : Symétrie s du gap dans les supraconducteurs conventionnels et dans les SHTc. La surface de Fermi, supposée circulaire, est représentée en trait plein.

Historiquement, ce sont des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [Imai1988] et de profondeur de pénétration $\lambda(T)$ [Hardy1993] en fonction de la température qui ont révélé la présence d'excitations de basse énergie.

La symétrie d du gap des cuprates a par ailleurs été confirmée par effet Josephson, mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) et microscopie à effet tunnel (STM).

- Effet Josephson

Une jonction Josephson est composée de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince barrière isolante. Pour des supraconducteurs de symétrie s, Josephson a démontré qu'à tension nulle, il circule un courant supraconducteur, c'est à dire un courant de paires de Cooper, qui dépend de la différence de phase entre les deux supraconducteurs.

Si une jonction est réalisée entre deux cristaux supraconducteurs de symétrie d avec des directions cristallographiques différentes, le courant qui circule à travers la jonction dépend des angles que les directions cristallographiques forment entre elles. Dans le cas d'une jonction π (angle de $\pi/2$ entre les directions cristallographiques) et pour un supraconducteur de symétrie d formant une boucle fermée, le flux est quantifié avec pour valeur de base $\Phi_0/2^1$.

Par l'expérience du « tricristal » où trois cristaux forment une jonction π ; au point d'intersection des trois cristaux on retrouve bien le demi-quantum de flux ce qui vérifie la symétrie d du gap supraconducteur [Kirtley1996; Tsuei2000].

- ARPES

Une expérience de photoémission résolue en angle consiste à illuminer la surface d'un système avec des photons monochromatiques et à mesurer le nombre d'électrons émis dans une certaine direction et avec une certaine énergie (Cf. figure 1.9). Il s'agit en fait d'une version raffinée de l'effet photoélectrique. L'appareil de mesure évalue l'énergie (la vitesse) des électrons en analysant leur trajectoire dans un champ magnétique. On obtient ainsi une relation entre l'intensité I (le nombre d'électrons) dans la direction k en fonction de l'énergie $\hbar\omega$.

¹ Φ_0 est la quantité de flux élémentaire = 2.10^{-15} Wb

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

La mesure ARPES permet ainsi d'accéder directement à la fonction spectrale du système dans le plan parallèle à la surface. Pour des matériaux bidimensionnels comme les cuprates, toute l'information intéressante se trouve dans ce plan. Voilà pourquoi, de nombreuses publications traitent de données ARPES sur du Bi-2212, car ces monocristaux se clivent facilement suivant les plans **ab**.

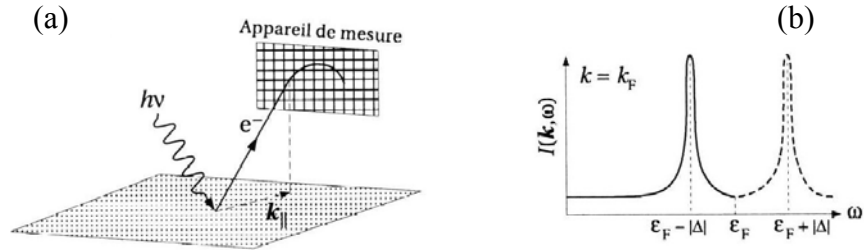


Figure 1.9 : (a) Principe de mesures par la méthode de photémission résolue en angle.
(b) Spectres ARPES pour un supraconducteur conventionnel BCS.

Dans le Bi-2212 optimalement dopé, les mesures ARPES ont permis de confirmer directement que le gap possède une symétrie d telle que représentée dans la figure 1.10 ; lorsque le vecteur d'onde k parcourt la surface de Fermi, le paramètre d'ordre s'annule à 45° (figure 1.10) [McElroy2003; Randeria1997; Shen1993].

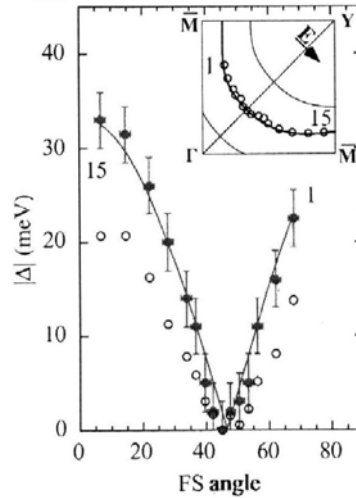


Figure 1.10 : Surface de Fermi et valeur absolue du gap mesurée par ARPES dans le composé Bi-2212 [Randeria1997].

- Microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel permet de mesurer les caractéristiques I-V (courant-tension) localement sur la surface d'un échantillon et de déterminer la valeur dI/dV . Cette dernière est proportionnelle à la densité d'états. Pour un supraconducteur conventionnel, les caractéristiques I-V délivrées par STM ont l'allure donnée dans la figure 1.11(a). A basse température, la courbe dI/dV traduit l'existence du gap : pour un supraconducteur s, aucun courant tunnel ne peut circuler et dI/dV est nulle pour $|eV| < \Delta$; dans un

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

supraconducteur d, par contre, l'existence de régions sur la surface de Fermi où le gap s'annule fait que le courant peut circuler quelle que soit la tension et la courbe dI/dV a une forme en « V », comme cela a été mesuré sur le composé Bi-2212 (figure 1.11(c)) [Renner1998].

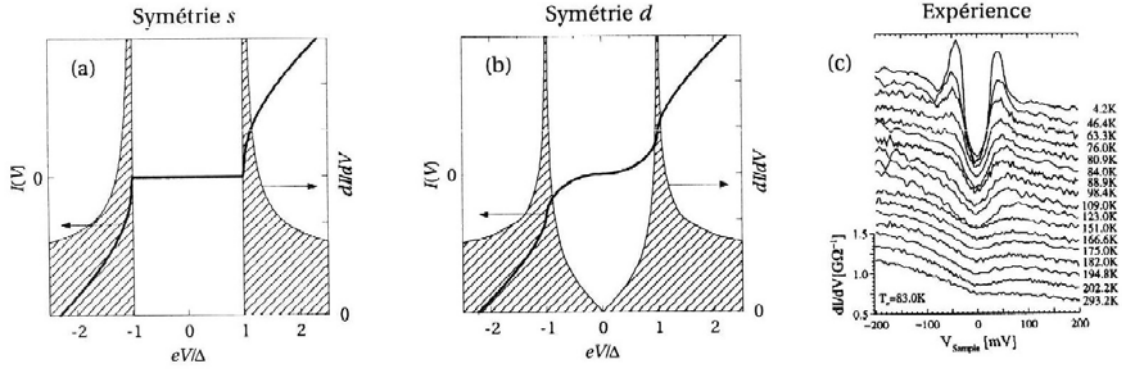


Figure 1.11 : (a) Courbes I-V et dI/dV idéales à $T = 0$ pour un supraconducteur conventionnel BCS de symétrie s et (b) pour un supraconducteur de symétrie d. (c) Mesures expérimentales de dI/dV au-dessus et au-dessous de T_c dans le composé Bi-2212 [Renner1998].

Des mesures de conductivité thermique [Aubin1997; Yu1995] et de diffusion Raman [Devereaux1994] confirment également la présence de nœuds dans le gap. Des simulations numériques semblent confirmer également la symétrie d du paramètre d'ordre [Dagotto1994; Zanchi1996].

- Influence du dopage sur le gap

L'amplitude du gap observé dans le spectre des excitations électroniques varie en fonction du dopage comme l'ont montré différentes expériences de photoémission [Campuzano1999; Mesot1999], d'effet tunnel [Miyakawa1998; Renner1998; Zasadzinski2001] et de chaleur spécifique [Loram1997]. Le gap supraconducteur est une fonction décroissante du dopage en trous, l'amplitude du gap étant jusqu'à 6 fois plus grande que la « température critique » $k_B T_c$ dans le régime sous-dopé comme le montre la figure 1.12. Ce comportement est fort différent du cas BCS, où la relation $2\Delta / k_B T_c$ est une constante indépendante du taux des porteurs.

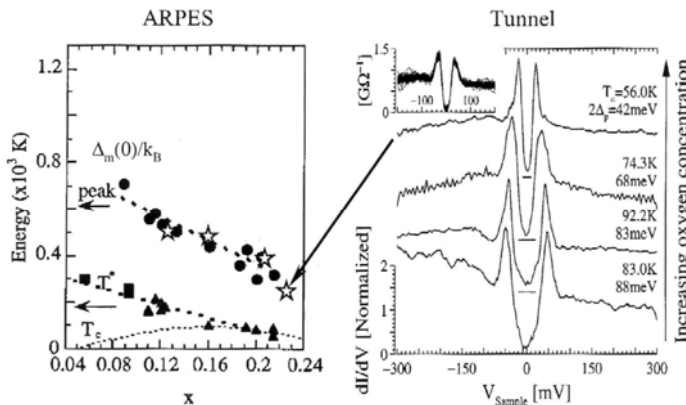


Figure 1.12 : Variation en fonction du dopage de l'amplitude du gap supraconducteur (cercles et étoiles) et du pseudo-gap (voir le paragraphe 1.3.2) pour le composé Bi-2212. Les cercles, triangles et carrés sont issus de données ARPES [Campuzano1999] et les étoiles de mesures de spectroscopie tunnel dont les spectres sont montrés à droite [Renner1998]. L'insert montre 200 spectres superposés pour confirmer la reproductibilité des mesures [Santander-Syro2003].

1.2.3 Théorie de Ginzburg-Landau : une description phénoménologique de la supraconductivité

La théorie de Ginzburg-Landau est phénoménologique : elle est basée sur des faits généraux observés de la supraconductivité mais n'est pas un modèle microscopique [Ginzburg1950; Landau1937]. Cette théorie est utilisée car la théorie microscopique est incomplète. Ginzburg et Landau ont décrit la supraconductivité à travers un paramètre d'ordre Ψ , qui peut être interprété comme la fonction d'onde des électrons supraconducteurs. Le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde correspond à la densité locale des paires supraconductrices $n_s(r)$:

$$|\Psi(r)|^2 = n_s(r) \quad (1.4)$$

Au dessus de T_c , l'état supraconducteur est détruit et $\Psi = 0$.

En l'absence de champ magnétique extérieur et de courant appliqué et à proximité de la transition état normal/supraconducteur (où le paramètre d'ordre est faible), l'énergie libre du système peut s'écrire :

$$F_S = F_N + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \quad (1.5)$$

où α et β sont des coefficients dépendant de la température. F_N est l'énergie libre de l'état normal et les deux derniers termes représentent l'énergie de condensation de la phase supraconductrice. Ce système est en équilibre lorsque F_S est minimale par rapport à $|\Psi|^2$. Pour être valide, le terme β doit être positif sinon l'énergie libre serait minimale pour des valeurs très importantes de $|\Psi|^2$. Deux cas apparaissent suivant que α soit positif ou négatif.

Si $\alpha > 0$, alors l'énergie libre minimale apparaît à $|\Psi|^2 = 0$ et vaut F_N ($T > T_c$).

Si $\alpha < 0$ ($T < T_c$) et si on considère en absence d'induction magnétique que Ψ est constant dans l'espace, le minimum apparaît avec :

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \equiv |\Psi_0|^2 \quad (1.6)$$

En réinsérant dans l'équation (1.5), il résulte :

$$F_S = F_N - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (1.7)$$

Le paramètre α change de signe à T_c suivant l'équation du premier ordre :

$$\alpha \propto \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (1.8)$$

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Un paramètre qui est à relier au coefficient α est la longueur de cohérence $\xi(T)$ telle que :

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (1.9)$$

La longueur de cohérence rend compte de la distance sur laquelle le paramètre d'ordre Ψ varie dans l'espace. Elle croît avec la température et diverge à T_c .

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au supraconducteur, des nouveaux termes apparaissent dans l'équation de l'énergie libre :

$$F_S = F_N + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2eA)\Psi|^2 + \frac{\mu_0\hbar^2}{2} \quad (1.10)$$

Le quatrième terme correspond à l'équation de Schrödinger d'une particule chargée sous un champ magnétique. A est le potentiel vecteur relié au champ local $h(r)$ tel que $\mu_0 h(r) = \nabla \times A$. On considère dans ce cas une charge $2e$ (paire d'électrons) avec une masse effective m^* . Le dernier terme de l'équation (1.10) correspond à l'énergie emmagasinée du champ magnétique dans le matériau.

L'énergie libre minimale de cette équation est donnée par les deux équations de Ginzburg-Landau :

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\Psi = 0 \quad (1.11)$$

$$j = \nabla \times h = \frac{e}{m^*} [\Psi^*(i\hbar\nabla - 2eA)\Psi + \Psi(i\hbar\nabla - 2eA)\Psi^*] \quad (1.12)$$

où j est le courant des paires et Ψ^* le complexe conjugué de Ψ . Dans le cas où la fonction d'onde est constante dans l'espace, l'équation (1.12) permet de définir une longueur caractéristique de la variation du champ magnétique local, la profondeur de pénétration (longueur de London) dont l'expression peut s'écrire :

$$\lambda^2(T) = \frac{m^*}{e^2|\Psi_0|^2} \propto \frac{T_c}{T_c - T} \quad (1.13)$$

En comparant les relations (1.9) et (1.13), on remarque que les deux longueurs caractéristiques présentent la même variation en fonction de la température. La théorie de Ginzburg-Landau introduit un paramètre κ indépendant de la température :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (1.14)$$

Suivant la valeur de κ , deux types de supraconducteur sont définis. Les supraconducteurs de type I pour lesquels $\kappa < 1/\sqrt{2}$ présentent un diamagnétisme parfait jusqu'à ce que le module du champ magnétique appliqué H atteigne une valeur critique H_c . Les supraconducteurs de type II sont tels que $\kappa > 1/\sqrt{2}$, ils présentent un état mixte où se

côtoient des régions supraconductrices avec des régions normales (vortex) sous champ magnétique comprises entre H_{c1} et H_{c2} .

Les supraconducteurs à haute température critique sont de type II, notamment les cuprates. De plus, soulignons que la théorie de Ginzburg-Landau présentée ici ne prend pas en compte l'anisotropie. Les propriétés supraconductrices, notamment les longueurs de cohérence et de pénétration, dépendent de la direction du champ magnétique et du courant par rapport aux axes cristallins.

1.3 Etat Normal

On considère maintenant la partie du diagramme de phase au-dessus de la température critique de supraconductivité ($T > T_c$). Tandis que la partie sur-dopée du diagramme de phase (Cf. figure 1.1) présente les propriétés électroniques les plus proches de celles d'un métal, la partie sous-dopée montre l'existence d'un pseudo-gap en dessous de T^* ($> T_c$). Le rôle du pseudo-gap vis à vis de la supraconductivité est débattu. Il y a également discussion sur l'influence du dopage sur T^* .

1.3.1 Comportement non-liquide de Fermi

Dans l'état normal, les cuprates supraconducteurs très sur-dopés sont métalliques comme le vérifient les mesures ARPES [Yusof2002] et de transport [Proust2002; Sutherland2003].

Dans un *métal conventionnel*, la dépendance en température de la résistivité ρ dépend des mécanismes microscopiques de relaxation. La résistivité reflète les interactions : ρ_D , ρ_{ph} et ρ_{el} .

- ρ_D : interactions électrons / défauts (impuretés) de la structure, indépendant de la température et efficace à basse température.
- ρ_{ph} : interactions électrons / phonons, varie en fonction de la température et contribue majoritairement à la résistivité à haute température. La résistivité suit loi de Bloch-Grüneisen qui prédit un comportement linéaire à haute température ($T \gg \Theta_D$ température de Debye). A plus basse température ($T \ll \Theta_D$), la résistivité varie en T^5 .
- ρ_{el} : interactions électrons / électrons, a un rôle mineur car souvent masqué par les autres types d'interactions.

A plus haute température, la résistivité sature (critère de Ioffe-Regel) lorsque le libre parcours moyen s'approche des paramètres du réseau.

Pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, la variation linéaire de la résistivité s'étend jusqu'à 10 K [Martin1990] ce qui correspondrait à une valeur faible de Θ_D . Néanmoins, les données de chaleur spécifique déterminent une température de Debye Θ_D comprise entre 200 et 300 K [Yamada1994; Yu1994].

De plus, les SHTc montrent un comportement linéaire de la résistivité sur un intervalle de température très large, au delà de 1000 K pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [Gurvitch1987; Takagi1992]. Ceci n'étant pas permis par le couplage électron-phonon, le principal mécanisme responsable de la dépendance linéaire de la résistivité en température a une autre origine. Les porteurs de charge dans les cuprates supraconducteurs ne sont pas des particules libres sans interactions comme dans un métal normal, mais des particules fortement corrélées.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

A basse température, et sous champ magnétique intense, le comportement supraconducteur est remplacé par un comportement semi-conducteur [Boebinger1996]. Cette particularité montre de nouveau que les cuprates ne se comportent pas comme un métal ordinaire.

1.3.2. Phase de pseudo-gap

Une autre signature du comportement non-liquide de Fermi dans l'état normal est la réduction partielle des excitations électroniques au niveau de Fermi à des températures comprises entre T_c et une plus haute température T^* . La présence d'un tel pseudo-gap dans le spectre d'énergie électronique au delà de T_c , a été directement visualisée par des expériences de dynamique de charge et de mesures magnétiques.

- Les expériences de photo émission résolue en angle (ARPES) [Ding1996; Ino1999; Loeser1996; Norman1997] montrent une diminution progressive de la surface de Fermi en dessous de T^* jusqu'aux nœuds de symétrie d à T_c (figure 1.13). Cela signifie que la surface de Fermi n'est pleinement définie qu'à haute température.

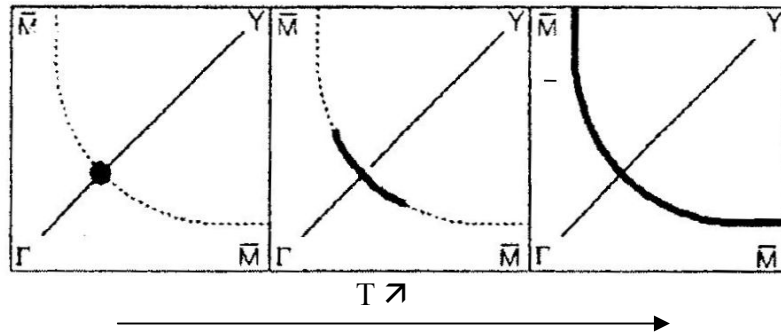


Figure 1.13 : Evolution de la surface de Fermi avec la température à partir de mesures ARPES [Norman1997].

L'évolution progressive du pseudo-gap avec la même symétrie « d » vers le gap supraconducteur sans aucune anomalie à T_c suggère que la phase de pseudo-gap correspond à un état de paires supraconductrices incohérentes et que leur cohérence s'établirait à T_c .

- Le pseudo-gap affecte également les propriétés de transport. Le comportement linéaire $\rho(T)$ est observé à des températures au dessus T^* . A cause de la diminution de la diffusion, qui résulte de l'ouverture du pseudo-gap, un épaulement apparaît dans la résistivité en dessous de T^* (figure 1.14) [Wanatabe1997].

- Les mesures de conductivité optique dans les plans ab montre également une suppression du taux de diffusion $1/\tau$ en dessous d'une température caractéristique. Au-dessus de 700 cm^{-1} , $1/\tau$ mesuré sur un monocristal de Bi-2212 sous-dopé, présente une dépendance linéaire en fonction de la fréquence mais sans dépendance en température. En dessous de 700 cm^{-1} , la variation de $1/\tau(\omega)$ s'écarte de cette loi linéaire vers le bas, avec une déviation d'autant plus importante que la température est basse [Puchkov1996]. La partie électronique de la conductivité optique selon l'axe c montre aussi une diminution en dessous d'une température caractéristique à faibles fréquences dans le système YBCO [Homes1993].

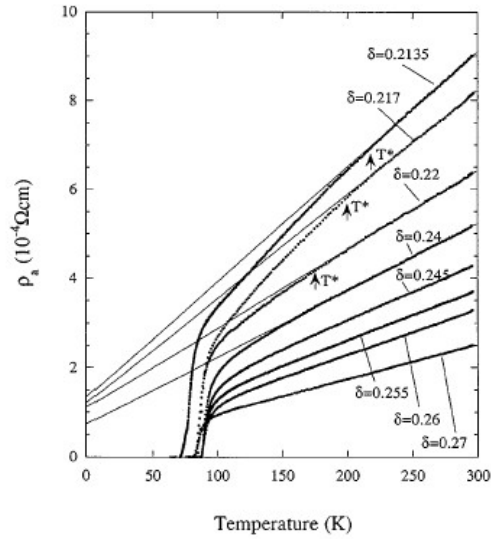


Figure 1.14 : Dépendance en température de la résistivité de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec différentes teneurs en oxygène δ dans les plans (ab). T^* représente la température de pseudo-gap [Wanatabe1997]

- Des mesures de spectroscopie tunnel (STM) [Kugler2001; Oda2000; Tao1997] montrent également une diminution des états électroniques à des températures supérieures à T_c .
- La résonance magnétique nucléaire (RMN) du noyau du cuivre (qui sondent les fluctuations de spins AF) a montré que ce gap entraîne une diminution des temps de relaxation des réseaux de spins, une réduction du « Knight shift » au fur et à mesure que la température diminue [Alloul1989; Bobroff2004; Takigawa1991; Warren1989].

Le développement du pseudo-gap autour du niveau de Fermi est également observé par mesure de diffusion inélastique de neutrons [Bourges2003; Rossat-Mignod1993; Thurston1989] où l'existence d'un pic $Q_{AF} = (\pi, \pi)$ dans la région supraconductrice persiste jusqu'à une température située au dessus de T_c [Rossat-Mignod1993]. Par ailleurs, le pseudo-gap entraîne une diminution du coefficient de chaleur spécifique électronique [Loram1997]. Le pseudo-gap se manifeste également par une perte du poids spectral dans les mesures de diffusion Raman [Chen1997].

Bien que l'existence d'un pseudo-gap soit communément acceptée et confirmée par plusieurs techniques expérimentales [Timusk1999], la réelle nature du gap est toujours débattue. La question est de savoir si la supraconductivité et le pseudo-gap ont une origine commune. La spectroscopie tunnel montre que le pseudo-gap correspond au gap supraconducteur à T_c [Kugler2001]. Quant aux données ARPES, elles montrent que le pseudo-gap et le gap supraconducteur ont un croisement de symétrie d'ordre d dans l'espace réciproque k [Loeser1996]. Ces observations montrent une intime connexion entre phase supraconductrice et phase de pseudo-gap.

La température T^* à partir de laquelle les effets du pseudo-gap apparaissent, peut être déterminée par plusieurs techniques expérimentales. Néanmoins, différentes T^* ont été utilisées dans la littérature et le pseudo-gap défini est variable suivant les techniques expérimentales. On parle alors plus d'une température « crossover » que d'une température de transition. Les données ARPES sondant les excitations de charge (dans YBaCuO)

[Nakano1998] ont montré un pseudo-gap deux fois plus large que celui obtenu par mesure RMN basé sur les excitations de spins [Mihailovic1998]. Clairement, la température de crossover T^* se situe au dessus de T_c dans les échantillons sous-dopés et diminue rapidement avec le dopage. Sa fusion à T_c dans la région sur-dopée ou au dopage optimal est débattu. Les données expérimentales qui devraient être capables de différencier les phénomènes se déroulant à $T^* > T_c$ et $T^* = T_c$ pour des échantillons fortement sous-dopés, se contredisent [Tallon2001].

1.4 Approche théorique – Modèles

Jusqu'à présent aucun modèle théorique ne peut expliquer l'ensemble du diagramme de phase des cuprates. Un consensus est loin d'être atteint dans le cas du dopage optimal ce qui multiplie les scénarios possibles de l'effet de pseudo-gap.

Le point de départ est l'hamiltonien de Hubbard qui introduit les états $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre hybridés avec les états p_σ de l'oxygène. Le modèle de Hubbard à une bande décrit la compétition entre les fortes corrélations électroniques et les effets de bande. Il s'écrit :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (1.16)$$

Avec t la fréquence de saut (de l'ordre de l'eV) ; $c_{i,\sigma}^\dagger$ et $c_{j,\sigma}$ respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de spin σ . $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$ définit le nombre d'électron par site, il varie entre 0 et 2.

Le premier terme de l'hamiltonien correspond à l'énergie cinétique en terme de saut d'un électron d'un site au site voisin. Si on suppose que les orbitales sont de type s, tous les sauts sont équivalents d'où $t_{ij} = t$. Le deuxième terme rend compte de la répulsion Coulombienne U entre deux électrons sur le même site.

Selon Anderson, le modèle de Hubbard résume l'essentiel de la physique des cuprates à basse énergie [Anderson1987]. La classification adoptée divise les différents modèles selon l'importance des corrélations U par rapport à la largeur de bande t . Pour décrire l'état métallique, on peut soit (i) partir de la phase isolante antiferromagnétique à dopage nul dans lequel on injecte des porteurs de charges (limite couplage fort $U \gg t$) ou (ii) considérer l'état métallique dans lequel on traite les corrélations magnétiques en perturbations (limite couplage faible $U \ll t$). Dans le cas des cuprates, les résultats expérimentaux et théoriques indiquent que U est de l'ordre de t , ils sont donc décrits par une situation de corrélations intermédiaires.

1.4.1 $U \ll t$: Modèles de corrélations faibles

Dans ce cas limite, on considère le concept classique d'un liquide de Fermi avec la notion de quasi-particules². De la même manière que l'état de Néel peut être considéré comme un point de départ du côté isolant, le liquide de Fermi peut servir de point de départ du côté métallique. Soulignons cependant que « l'état métallique » des cuprates est bien

² La théorie du liquide de Fermi (introduite par Landau) permet de simplifier l'analyse des propriétés physiques des systèmes en interaction, en redéfinissant les porteurs de charges en terme de quasi-particules. Celles-ci sont caractérisées par un temps de vie effectif et une masse effective.

différent d'un liquide de Fermi conventionnel, comme nous l'avons déjà vu. La structure électronique est calculée à partir d'un modèle de liaisons fortes dans les plans CuO_2 . La surface de Fermi déduite est présentée sur la figure 1.15 :

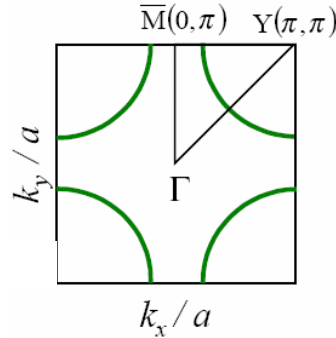


Figure 1.15 : Représentation schématique de la surface de Fermi sur la première zone de Brillouin.

1.4.1.1 Modèle de point critique quantique

- Liquide de Fermi presque antiferromagnétique

Cette approche est basée sur l'idée que le pseudo-gap et les mécanismes de la supraconductivité sont indépendants voire même en compétition. Pines a développé le modèle de Fermi liquide presque antiferromagnétique (NAFL : Nearly antiferromagnetic Fermi liquid) pour décrire la physique des supraconducteurs [Pines1997]. Deux classes de quasi-particules, occupant différentes régions de la surface de Fermi, sont distinguées dans les composés supraconducteurs : les quasi-particules froides et chaudes. On parle alors de « hot spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasi-particules ayant de temps de vie très court) et de « cold spots » (partie de la surface de Fermi avec des quasi-particules ayant des temps de vie très longs). Les quasi-particules chaudes interagissent via des corrélations anti-ferromagnétiques et sont responsables du comportement non-liquide de Fermi des cuprates dans l'état normal. Une fois franchie T^* un gap s'ouvre dans le spectre des quasi-particules chaudes, définissant ainsi l'état de pseudo-gap. Les quasi-particules chaudes ne participent pas à la transition supraconductrice. Les quasi-particules froides, d'un autre côté, révèlent un comportement de liquide de Fermi. Indépendamment des quasi-particules chaudes, ces particules se condensent à T_c via un mécanisme d'appariement basé sur des corrélations antiferromagnétiques. Par conséquent, l'ampleur du pseudo-gap (et T^*) n'est pas à relier à T_c . Cette théorie considère l'existence d'un point critique quantique (QCP) à $T = 0$ proche du dopage optimal [Sachdev2003].

- Liquide de Fermi marginal

Beaucoup d'auteurs partagent l'idée de l'existence de ce QCP, mais souvent avec un point de vue différent : courants orbitaux, ondes de densité de charges commensurables ou incommensurables et ondes de densité de spins [Caprara1998; Castellani1995; Chakravarty2001; Varma1999; Vojta2000]. L'ensemble de ces approches est résumé dans la phase ordonnée présentée dans la figure 1.16. Dans ce graphe, la ligne en pointillé sépare une région avec un comportement type liquide de Fermi normal (à droite) d'une région avec un comportement métallique anormal (à gauche). Expérimentalement, le QCP peut être

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

relié à la transition métal-isolant observé par Ando dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sous un champ magnétique pulsé de 61 Teslas [Ando1995; Boebinger1996]. Effectivement ils ont observé que la supraconductivité était détruite à basse température sous le fort champ magnétique et qu'il apparaissait une transition métal-isolant proche du dopé optimum. Ce résultat suggère qu'à l'état fondamental ($T = 0$ K), les cuprates sont isolants jusqu'au dopage optimal et sont métalliques au-delà. Cette idée est en accord avec l'hypothèse du QCP.

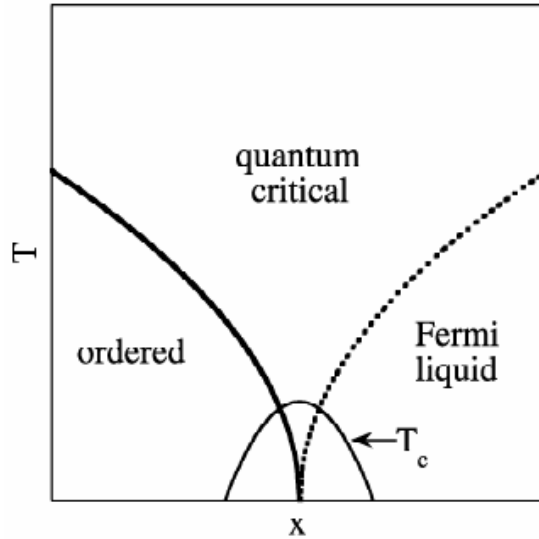


Figure 1.16 : Diagramme de phase du modèle QCP.

1.4.2 $U \gg t$ Modèles de corrélations fortes

Le saut de trous d'une position à une autre peut s'interpréter par le modèle t-J, caractérisé par l'Hamiltonien suivant :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) \quad (1.17)$$

Considérons tout d'abord l'état fondamental au demi-remplissage : $n = 1$ (un électron par site, dopage nul). En prenant $t = 0$, le deuxième terme est nul et les excitations de basse énergie sont alors magnétiques et décrites par l'Hamiltonien de Heisenberg. L'interaction de super-échange $J \approx 4t^2/U$ a été déterminée à 0,12 eV à partir du spectre d'ondes de spins sur plusieurs cuprates à dopage nul [Bourges2003].

Dans ce modèle, l'occupation par deux électrons sur le même site cuivre est énergiquement défavorisée et il existe une bande interdite (un gap) pour les excitations de charge. Ce gap sépare la bande de Hubbard inférieure (LHB) de la bande de Hubbard supérieure (UHB). La LHB est complètement remplie i.e. les charges sont localisées par la répulsion Coulombienne : il s'agit d'un isolant à transfert de charges ($U \gg k_B T$).

Du fait de la proximité énergétique et du recouvrement géométrique, nous avons parlé d'une hybridation entre les bandes $2p_\sigma$ et $2p_{\pi^\perp}$ de l'oxygène et $3d_{x^2-y^2}$ du cuivre. Certains auteurs ont montré qu'un modèle de Hubbard à trois bandes est plus réaliste

[Emery1987]. A dopage nul (sous demi-remplissage), nous arrivons au schéma de la figure 1.17.

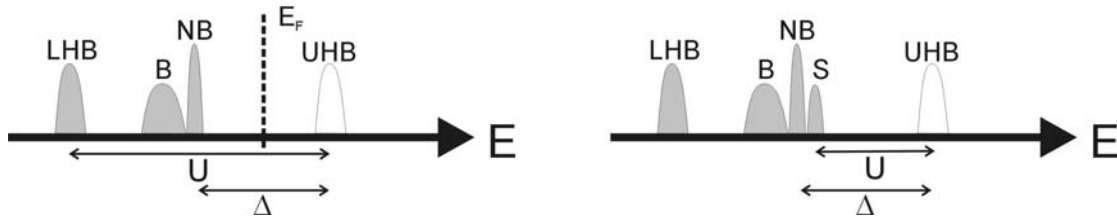


Figure 1.17 : a) Structure de bande d'un plan CuO_2 . On note LHB et UHB les bandes de Hubbard basse (Lower) et haute (Upper) sur Cu. B et NB sont les bandes liantes et antiliantes de l'hybridation O-Cu, U la répulsion coulombienne sur site Cu et Δ l'énergie de transfert de charges entre Cu et O. b) Effet d'un trou supplémentaire selon Zhang et Rice. Il y a création d'un singulet S.

Au dessus de E_F (énergie de Fermi), nous retrouvons la bande UHB de type d vide. En dessous, il y a les deux bandes de l'oxygène et LHB, toutes les trois pleines. Dans ce cas, c'est la bande de l'oxygène qui joue le rôle de bande de valence. Lorsque la bande d'hybridation entre la UHB et les états liés aux trous sur les orbitales de l'oxygène est prise en compte, la bande liante p est séparée en deux bandes (le singulet et le triplet de ZHANG-RICE) suffisamment éloignées pour l'on puisse négliger celle de plus basse énergie (le triplet en l'occurrence) [Zhang1988; Zhang1997]. Expérimentalement, des mesures de photoémission résolue en spin sur des composés dopés optimum $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ semblent confirmer l'existence de tels singulets [Brookes2001]. Le problème est alors simplifié au modèle de Hubbard à une bande et permet de décrire l'isolant à transfert de charge comme un isolant de Mott « dopé » où le singulet de Zhang-Rice devient la bande de Hubbard inférieure.

1.4.2.1 Modèle RVB

Ce scénario basé sur la séparation spin-charge, a été proposé par Anderson dans le modèle RVB (Resonating Valence Bond) [Anderson1987]. Les plans CuO_2 sont décomposés en spinons (spin $\frac{1}{2}$ fermions) sans charge et en holons (bosons) sans spin. La formation de l'état supraconducteur est réalisée lorsqu'il y a appariement des spinons et des holons. A cause des fortes corrélations antiferromagnétiques, les spinons sont appariés à T_{RVB} pour former le pseudo-gap dans le spectre des excitations de spins. Les holons se condensent à T_{BE} (condensation de Bose), température en dessous de laquelle les excitations de charge sont cohérentes. Dans le diagramme de phase correspondant, le pseudo-gap est un gap de spin et la température T^* est une température de « crossover » qui se termine dans la région sur-dopée.

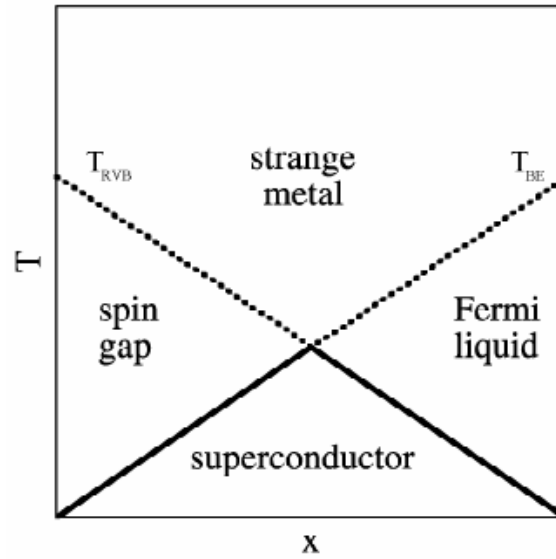


Figure 1.18 : Diagramme de phase du modèle RVB.

1.4.2.2 Modèle de pré-appariement

Suivant la théorie BCS, deux conditions doivent être remplies pour que la phase supraconductrice s'établisse : (1) appariement et (2) cohérence de phase à longue distance. Emery et Kivelson [Emery 1999; Emery1995] supposent que dans les supraconducteurs conventionnels, où il y a une importante densité de porteurs de charge, les deux conditions sont remplies simultanément à T_c . Les supraconducteurs à haute température critique, sont caractérisés par une faible densité de superfluide. Les fluctuations de phase jouent alors un rôle important dans la détermination de T_c . Dans leur théorie, la température T^* correspond à l'apparition d'un état d'appariement électronique sans cohérence de phase. La supraconductivité est établie à une plus faible température T_c lorsqu'il y a cohérence de phase du mouvement des paires. La température T_c , en dessous de laquelle la cohérence de phase est possible, est plus faible que la température T^* , en dessous de laquelle l'appariement devient localement important, à cause des fluctuations de phase. Plus faible est la densité des porteurs de charge, plus les fluctuations de phase ont un rôle important. Ceci explique pourquoi les effets d'un pré-appariement, considéré par Emery et Kivelson, sont plus marqués pour les cuprates sous-dopés que pour les sur-dopés et les supraconducteurs classiques (BCS). Cette hypothèse est en accord avec la diminution de T^* par le dopage observée expérimentalement.

1.4.2.3 Modèle de rubans de charges

L'appariement lui-même peut trouver son origine depuis une séparation de phase qui apparaîtrait en dessous d'une certaine température critique T_0 , légèrement supérieure à T^* [Emery 1999]. En dessous de T_0 , des « rubans de charges » (stripes) unidimensionnels dynamiques sont générés sur une échelle microscopique, séparés par des régions anti-ferromagnétiques isolantes. En dessous de la température T^* , un gap de spin s'ouvre dans ces domaines anti-ferromagnétiques, conduisant à l'appariement des porteurs de charge. En effet, la présence d'un gap de spins entraîne que le saut d'une paire entre stripes de charges et régions anti-ferromagnétiques est énergiquement plus favorable qu'un saut d'une seule particule ; autrement dit un type d'effet magnétique de proximité prendrait place. La

supraconductivité est établie en dessous de T_c , où il y a cohérence de phase de mouvement des paires de stripe en stripe. Ceci signifie qu'à T_c , un couplage Josephson entre les stripes métalliques devient suffisamment important pour conduire à une totale cohérence de phase. Emery et Kivelson [Emery 1999; Kivelson2001], pensent que la structure « stripes » disparaît avec la supraconductivité à haute température critique quand le matériau passe du régime sous-dopé au régime sur-dopé. Cette théorie est en accord avec les deux scénarios de la figure 1.16 et 1.18. Dans leur vision, la phase de pseudo-gap est précurseur de la phase supraconductrice. Ces paires précurseurs ne seraient pas des paires réelles de l'espace mais plutôt des corrélations dynamiques.

1.5 Rubans de charge « Stripes »

Quelque soit la théorie qui décrira le comportement original des cuprates supraconducteurs à haute température critique de façon précise, elle devra tenir compte de l'observation d'un ordre électronique particulier dans les plans CuO_2 : les stripes. Beaucoup de scientifiques ont reporté l'observation de pics magnétiques incommensurables dans les expériences de diffusion inélastique de neutrons dans les composés supraconducteurs (notamment $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$) dans la partie sous-dopée [Aeppli1997; Arai1999; Cheong1991; Hunt1999; Mason1992; Mason1994; Tranquada1997; Yamada1997]. L'observation des fluctuations incommensurables aux positions $(\pi/a(1+\delta), \pi/a)$ et $(\pi/a, \pi/a(1+\delta))$ suggère une interprétation en terme d'ordre de dynamique de charges. Les rubans de charge séparent les zones antiferromagnétiques avec une distance entre eux inversement proportionnelle à la valeur d'incommensurabilité δ , qui augmente avec le dopage en trous.

Parce que la diffusion observée est purement *inélastique*, ces fluctuations ne peuvent être que *dynamiques*. [Cheong1991]. Tranquada a été le premier à découvrir un état *statique* de modulations spatiales de spins sur des mesures de diffusion *élastique* dans le composé $\text{La}_{1.475}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ à la concentration en trous $p \sim 1/8$ par plan CuO_2 [Tranquada1995]. Cette découverte a confirmé l'hypothèse que des régions antiferromagnétiques, séparées les unes des autres par des murs de domaines riches en trous (statiques ou dynamiques) existent dans les cuprates supraconducteurs : les stripes.

Les fluctuations de spin ainsi reportées suggèrent que, dans les plans CuO_2 , la forte compétition entre propagation des trous et ordre antiferromagnétique conduit à une ségrégation des trous dans des régions sans ordre antiferromagnétique. Ces dernières régions forment des structures unidimensionnelles (Cf figure 1.19). La formation des stripes peut s'expliquer comme ceci : lorsqu'un trou est introduit dans les plans CuO_2 , il y a cassure de l'ordre antiferromagnétique du système (Cf. figure 1.6). Une séparation de phase apparaît à courte distance. Lorsque beaucoup de trous sont introduits, les interactions de Coulomb entrent également en compétition. En terme d'énergie, le meilleur compromis est une localisation des trous sur des bandes linéaires, séparées par des régions intermédiaires antiferromagnétiques.

Stojkovic a étudié la compétition entre répulsion coulombienne à longue distance et « l'expulsion » des trous des domaines antiferromagnétiques [Stojkovic1999]. Il a montré que les porteurs de charge sont contraints à s'aligner à cause de la répulsion Coulombienne par le biais d'énergies d'interactions J . Lorsque J a des valeurs modérées, il y a formation de stripes alors que pour des valeurs plus élevées il y a formation de verre de spins (spin glass).

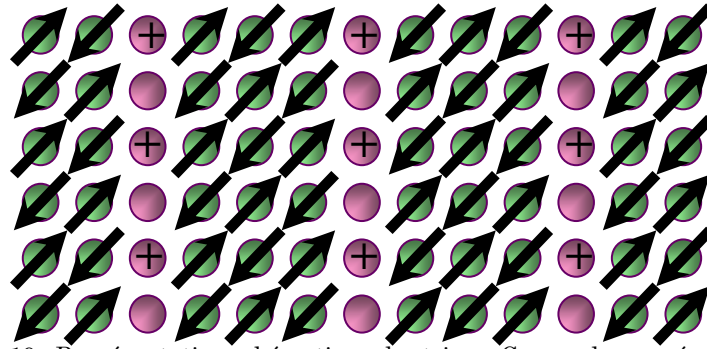


Figure 1.19 : Représentation schématique de stripes. Ces cercles représentent les atomes de cuivre des plans CuO_2 . Pour clarifier le schéma, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés. Lorsque que la concentration en trous est de $1/8$, (ici représentés par des « + »), ces charges s'alignent en une dimension. Il y a alors formation de régions antiferromagnétiques séparées par des lignes de charges unidimensionnelles : stripes [Zhou1999].

Les stripes sont plus facilement visualisés quand ils sont statiques, mais cet ordre statique de charge paraît incompatible avec le comportement métallique des cuprates à haute température critique [Kivelson1998]. En fait, les stripes dans les supraconducteurs sont dynamiques, et diffèrent d'un système à un autre. Dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ les stripes sont statiques à cause de la substitution au néodyme [Tranquada1997; Tranquada1997; Tranquada1996; Tranquada1995]. Effectivement le néodyme, a une même valence que le lanthane mais a un plus petit rayon ionique que le strontium. Le néodyme conduit à une transition orthorhombique / quadratique vers 70 K, comme décrit au chapitre 2 [Crawford1991]. La différence entre les deux structures cristallographiques s'explique par un léger tilt des octaèdres CuO_6 . Ce déplacement de structure lié à la phase quadratique, se couple avec les modulations de charges générées par la concentration en trous $p \sim 1/8$ atomes de cuivre. La nature statique de cet ordre de charge observée pour cette concentration particulière ($x = 0,125$) en strontium est une conséquence de ce fort couplage. Une représentation est donnée sur la figure 1.20. Le lien entre stripes et supraconductivité à haute T_c reste très discuté. L'observation de fluctuations incommensurables dans l'ordre microscopique magnétique, ajoute de nouvelles discussions de la physique des supraconducteurs à haute température critique.

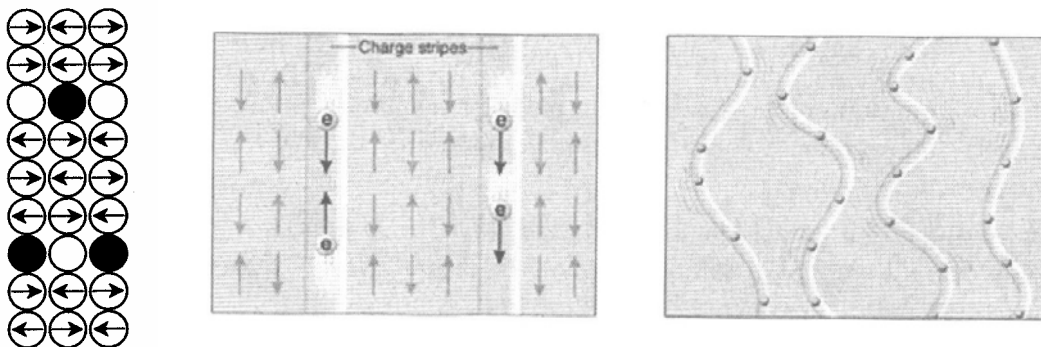


Figure 1.20 (a): Maille magnétique dans $\text{La}_{1,575}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ selon Tranquada [Tranquada1995]. Les cercles de la figure représentent les sites cuivre, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés. Les flèches indiquent l'orientation des moments magnétiques. Les rangées de cercles sans flèches correspondent aux murs de domaines antiferromagnétiques où les trous s'agglomèrent. Les cercles vides correspondent aux trous (concentration de $1/8$). (b) : Représentation de stripes statiques et dynamiques selon Zaanen [Zaanen1999].

1.6 Modèles de résistivité

Dans le paragraphe 1.3.1, nous avons montré que la diffusion des électrons par les phonons ne suffisait pas pour décrire les résultats expérimentaux des cuprates. Un mécanisme de diffusion alternatif ou parallèle doit être considéré. Dans un liquide de Fermi classique, la contribution de la diffusion électronique suit une loi en T^2 . A partir de cette approche, différents modèles de résistivité ont été proposés pour expliquer la linéarité de la résistivité des cuprates. De nombreuses études sont basées sur une origine magnétique liée à la diffusion des électrons par les fluctuations de spins pour justifier les propriétés anormales de transport des cuprates.

- Liquide de Fermi marginal

Selon Ben Ali et al. [Ben Ali1997] la diffusion électron-électron correspond à des fluctuations de spins près d'une instabilité d'onde de spin autour de $Q(\pi/2, \pi/2)$ qui est lié à la propriété d'emboîtement de la surface de Fermi près du demi-remplissage [Virosztek1990].

Une autre approche est basée sur le modèle QCP. La partie sur-dopée du diagramme de phase correspond à un liquide de Fermi. La partie sous-dopée présente une phase intermédiaire, entre un comportement à basse température semi-conducteur ($d\rho/dT < 0$) et un comportement à haute température métallique ($d\rho/dT > 0$). Dans cette phase intermédiaire, l'état fondamental est décrit par des courants orbitaux [Varma1999]. La température qui sépare cette phase du liquide de Fermi marginal correspondrait à la température d'ouverture du pseudo-gap, et expliquerait l'écart à la linéarité. Dans ce modèle, la variation linéaire de la résistivité est liée à des échanges entre fluctuations de spins et de charges.

- Liquide de Fermi presque antiferromagnétique

Dans ce modèle, la linéarité de la résistivité est expliquée par une interaction magnétique entre toutes les quasi-particules (chaudes et froides) de la surface de Fermi. La résistivité suit la loi $\rho \sim g^2(T/\omega\xi^2)$ où g est le couplage entre les quasi-particules, ω l'énergie des fluctuations de spins et ξ , la longueur des corrélations magnétiques [Stojkovic1999].

- Modèle RVB

Ce scénario est basé sur la séparation spin-charge où les cuprates sont décrits par des spinons et des holons. Sous l'effet d'un champ électrique, le mouvement des holons entraînerait le mouvement des spinons en sens inverse. Le temps de relaxation des holons et des spinons est proportionnel au nombre de spinons excités ce qui entraîne la linéarité de la résistivité [Gabay1993]. En dessous de la température T^* , la condensation des spinons

diminue la diffusion holons/spinons, la résistivité est donnée par : $\frac{\delta\rho}{\rho} = \sqrt{\frac{T-T^*}{T^*}}$.

Selon Lee et Nagaosa [Lee1992], il existe un couplage entre les spinons et les holons par un champ de jauge. Les interactions holons/champ de jauge expliqueraient la variation linéaire de la résistivité. Le gap de spin qui s'ouvre en dessous de T^* supprime les fluctuations de champ de jauge et diminue la diffusion avec les holons. La variation de la résistivité est donnée par : $\rho(T) = T(1 - c(1 - T/T^*)^d)$. c est une constante, fonction du dopage et d un exposant critique qui exprime la déviation linéaire.

- Modèle de rubans de charge (Moschalkov)

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Dans ce modèle, la température T^* correspond à la formation de rubans de charges dans les plans CuO_2 séparés par des zones antiferromagnétiques (Cf. figure 1.21 a). Les propriétés de transport sont gouvernées par la diffusion d'origine magnétique. Le pseudo-gap observé correspond à un gap de spin Δ qui se forme dans un ruban 1D. La résistivité est contrôlée par l'inverse de la conductivité quantique avec la longueur de diffusion inélastique L_ϕ qui est déterminée par la longueur de corrélation magnétique (figure 1.21 b). La résistivité est alors déterminée par : $\rho(T) = \rho_0 + cT \cdot \exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right)$. A basse température, le désordre perturbe les rubans de charge ce qui entraîne le rétablissement du régime 2D [Moshchalkov1999].

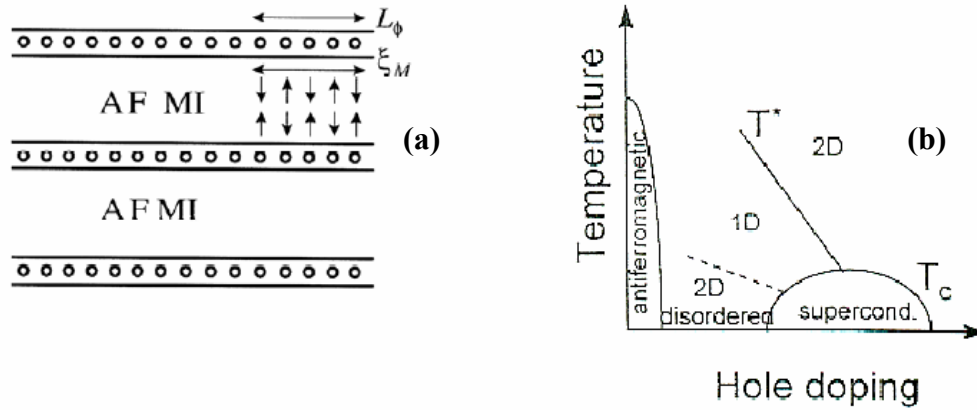


Figure 1.21 : (a) Formation de ruban de charge séparés par des régions antiferromagnétiques. (b) Diagramme de phase proposée par Moshchalkov [Moshchalkov1999].

Moshchalkov et al. [Moshchalkov1999] ont validé leurs travaux sur un large intervalle de température sur le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Néanmoins, Konstantinovic a montré que le modèle s'ajustait sur un intervalle plus restreint de température sur des films minces de Bi-2212 [Konstantinovic2000].

Au dessus de T^* , la variation linéaire de la résistivité est expliquée à partir des corrélations magnétiques de courte portée.

1.7 Effet d'une impureté non-magnétique

La supraconductivité à haute température critique est fortement réduite lorsqu'il y a substitution d'impuretés non-magnétiques sur site cuivre des plans CuO_2 . Le phénomène est d'autant plus surprenant que la suppression de la supraconductivité est trois fois plus efficace avec un dopage au zinc, élément diamagnétique ($S = 0$), qu'un dopage au nickel paramagnétique ($S = 1$) dans YBCO. Les travaux récents de Bobroff [Bobroff2004] ont montré un élargissement identique de la raie RMN de l'oxygène pour trois types d'impuretés non-magnétiques : Zn^{2+} , Li^+ et défauts interstitiels introduits par irradiation d'électrons. Ce résultat montre que la charge de l'impureté n'est pas un facteur déterminant mais que le seul caractère non-magnétique de l'impureté compte.

Les impuretés non magnétiques constituent des centres de diffusion très forts indépendants du dopage [Fukuzumi1996; Rullier-Albenque2000; Uchida2001]. L'origine de la diffusion par cette impureté est seulement liée au fait d'avoir enlevé un spin dans le réseau corrélé [Bobroff2004]. D'autre part, la pente métallique de $\rho(t)$ n'est pas affectée

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

par les défauts [Uchida2001] ce qui semble indiquer que le dopage ne change pas avec la substitution de l'impureté zinc. Les mesures de pouvoir thermoélectrique [Tallon1993] et RMN [Bobroff2004] confirment ce résultat.

Dans le cadre des supraconducteurs conventionnels, la théorie d'Abrikosov-Gork'ov prévoit que l'introduction d'impuretés magnétiques brise les paires de Cooper [Abrikosov1961; Gor'kov1985]. Les travaux de Rullier-Albenque [Rullier-Albenque2003] dans le cas de défauts par irradiation, ont montré que la décroissance prévue par Abrikosov-Gork'ov n'est obtenue qu'à faibles concentrations de défauts. A plus forts taux, l'approche d'Emery et Kivelson fondée sur les fluctuations de phase semble plus appropriée [Emery1995]. Cela signifie que l'introduction d'impuretés reviendrait à augmenter le désordre et par suite, augmenter les fluctuations et donc réduire la T_c .

Dans les supraconducteurs classiques, la présence de l'impureté magnétique entraîne l'apparition d'états liés localisés autour de l'impureté [Flatté1997]. Ces mêmes effets sont prédits dans les cuprates supraconducteurs en présence d'une impureté non magnétique. Pan et al. [Pan2000] ont montré dans le composé Bi-2212 en présence de zinc et par microscopie par effet tunnel, qu'un pic de densité d'états locale apparaissait (à 1,5 meV) sur les sites premiers voisins de l'impureté et décroissait assez rapidement avec la distance (Cf. figure 1.22).

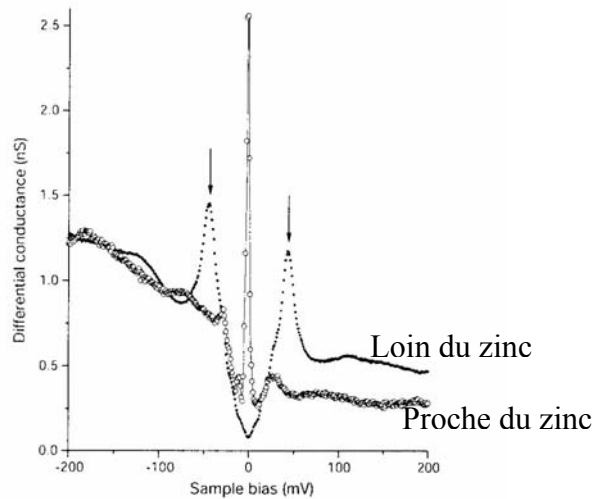


Figure 1.22 : Mesures par microscopie par effet tunnel de la densité d'états dans l'état supraconducteur de Bi-2212 substitué avec du zinc, prises près et loin du zinc [Pan2000].

La création d'états liés dans le voisinage immédiat du zinc pourrait mener à l'apparition d'une bande supplémentaire qui induirait une densité d'états au niveau de Fermi. Cet effet de densité d'états supplémentaire expliquerait les mesures de chaleur spécifique [Loram1990] et correspondrait également à l'apparition d'un poids spectral à basse énergie dans $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ sondé par neutrons [Sidis1996].

Nachumi et Uemura ont proposé le modèle du « gruyère » [Nachumi1996]. Dans celui-ci, chaque impureté détruit localement la supraconductivité sur une distance ξ (longueur de cohérence). La variation spatiale observée autour du zinc et présentée ci-dessus par microscopie STM semble en accord avec ce modèle.

I. PROPRIETES ELECTRONIQUES GENERALES DES CUPRATES

Les travaux de l'équipe de Koike [Akoshima1998; Koike2001] sur l'impureté zinc suggèrent que le zinc agit comme un centre de piégeage de stripes dynamiques. Selon Emery et Kivelson, ces stripes seraient une conséquence de fluctuations de spins incommensurables [Emery1995], le piégeage des stripes entraînerait alors la diminution de la température critique.

1.8 Problématique

Dans ce chapitre sur les propriétés électroniques des cuprates, nous avons présenté différentes régions du diagramme de phase (T, dopage) des cuprates supraconducteurs. Ces phases ne se manifestent pas de la même façon suivant la technique expérimentale utilisée. Le dopage est souvent difficile à contrôler ce qui complique l'étude du diagramme de phase. De plus, des spécificités propres à chaque famille peuvent intervenir (hétérogénéités, distorsions structurales) : la comparaison des cuprates est difficile et il est délicat de distinguer ce qui est propre à un composé de ce qui est générique des cuprates.

Dans cette thèse, nous nous proposons d'apporter des informations sur le diagramme de phase générique (T, dopage) à travers l'étude de deux familles de cuprates : LSCO et Bi[Y]-2212.

Pour cela, nous allons comparer la conductivité optique de deux échantillons monocristallins : $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (sous-dopé) et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (sur-dopé). Nous nous intéresserons ensuite aux composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où le dopage est contrôlé par la concentration en yttrium. Nous nous attacherons à élaborer des poudres homogènes en vue de la croissance cristalline de monocristaux de même composition. Les études physiques de ces monocristaux permettront de comparer les comportements avec ceux obtenus sur LSCO.

Des mesures de résistivité sur ces échantillons céramiques seront effectuées en faisant varier le dopant. Enfin, nous étudierons l'influence de l'impureté zinc sur les propriétés de transport.

CHAPITRE II

Echantillons et techniques expérimentales

2.1 Echantillons	31
2.1.1 Propriétés structurales des cuprates supraconducteurs.....	31
2.1.1.1 Structure cristalline de Bi-2212	32
2.1.1.2 Structure cristalline de La_2CuO_4	32
2.1.2 Effet du dopage	34
2.1.2.1 Effet du dopage sur T_c : cas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	34
2.1.2.2 Effet du dopage du dopage Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sur la structure cristallographique	34
2.1.2.3 Effet du dopage à l'yttrium sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	35
2.1.2.4 Effet d'autres dopants R sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	36
2.2 Techniques expérimentales.....	38
2.2.1 Spectroscopie infrarouge.	38
2.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson.....	38
2.2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier.....	40
2.2.1.3 Cryostat.....	42
2.2.1.4 Précisions des mesures	42
2.2.2 Résistivité.....	45
2.2.2.1 Enceinte cryogénique	45
2.2.2.2 Le porte-échantillon	46
2.2.2.3 La bobine de champ magnétique et le contrôleur de température	46
2.2.2.4 Réalisation des contacts	46
2.2.2.5 Acquisition des données.....	47
2.2.3 Techniques de caractérisation	48
2.2.3.1 Diffraction de rayons X	48
2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage.....	48
2.2.3.3 Mesures d'aimantation	49

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons exposer les principales propriétés des échantillons étudiés dans cette thèse : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où R est un cation dopant. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effets du dopage dans ces systèmes.

Ensuite, nous présenterons en détails les deux techniques expérimentales principalement utilisées pour nos travaux : spectroscopie infrarouge et mesures de transport. Les autres techniques de caractérisation employées par la suite seront brièvement exposées.

2.1 Echantillons

2.1.1 Propriétés structurales des cuprates supraconducteurs

La structure de tous les cuprates supraconducteurs présente un ou plusieurs blocs de type pérovskite cubique : un atome de cuivre au centre d'un octaèdre CuO_6 aux sommets duquel se trouvent des atomes d'oxygène. Cet octaèdre est lui même centré dans une maille cubique. Le plan CuO_2 est le plan qui contient les atomes de cuivre du bloc pérovskite. Les octaèdres forment un réseau en général carré partageant leurs sommets et ont une symétrie quadratique. Cependant, à cause de longueurs de liaisons différentes, on observe régulièrement une distorsion orthorhombique.

Trois caractéristiques sont communes à tous les cuprates supraconducteurs :

- i) Le transport électronique s'effectue préférentiellement dans les plans CuO_2 .
- ii) Ces plans CuO_2 sont alternés avec d'autres couches qui contrôlent la concentration des porteurs de charge (trous ou électrons) de ces plans conducteurs. En modifiant la composition chimique de ces couches intermédiaires (réservoirs de charge), on modifie la concentration des porteurs de charge des plans CuO_2 .
- iii) Cette opération (dite dopage) permet de modifier le caractère plus ou moins isolant ou métallique du composé.

Une voie possible de classification des cuprates supraconducteurs est le nombre de plans CuO_2 par maille et le caractère spécifique des couches intermédiaires :

- Les composés $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) font partie du groupe '2-1-4'. Ils sont considérés comme prototype car leur structure est simple : 2 couches de CuO_2 par unité cristallographique mises en « sandwich » entre les couches LaO ; le dopage peut conduire à des T_c de 45 K.
- Les composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{terre rare}$) sont du groupe '1-2-3' : deux couches de CuO_2 par maille, alternées par des éléments de terre rare, des couches BaO et des chaînes CuO . Ils peuvent atteindre une T_c de 94 K.
- Les composés $(\text{Bi}, \text{Tl}, \text{Hg})_m\text{M}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ avec $\text{M} = \text{Ba}$ ou Sr , $m = 1$ ou 2 et $n = 1, 2$ ou 3 ont les plus fortes valeurs de T_c pouvant atteindre 130 K. Leur élaboration exige un contrôle stœchiométrique des cinq éléments, chacun ayant des caractéristiques chimiques différentes. On y distingue les groupes '2201' (1 plan CuO_2), '2212' avec 2 plans CuO_2 et '2223' avec 3 plans CuO_2 . Les réservoirs de charge de ces composés sont des couches BiO , TlO ou HgO . Ce sont des systèmes dopés en trous. Une famille de cuprates dopée en électrons est $\text{R}_{2-x}\text{CeCuO}_{4+\delta}$ avec $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ et Pr avec un maxima de T_c vers 25K et une maille cristallographique contenant deux plans CuO_2 .

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous nous intéresserons dans ce travail à deux composés : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) et $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi[R]-2212) où R est un élément dopant. La littérature sur le composé LSCO est abondante car la concentration des porteurs de charge peut être maîtrisée sur un intervalle suffisamment large pour obtenir le spectre complet des états électroniques. Quant à $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), il est plus difficile de contrôler sa concentration des porteurs.

2.1.1.1 Structure cristalline de Bi-2212

C'est en 1988 que Maeda et al [Maeda1988] ont rapporté, pour la première fois, la supraconductivité dans le système à base de bismuth. Dans ce composé (Cf. figure 2.1) les octaèdres CuO_6 sont disjoints en deux pyramides CuO_5 par intercalation d'un plan d'atomes de Ca. La structure cristalline du Bi-2212 est orthorhombique (groupe d'espace 66, symétrie Bbmb), avec des paramètres cristallins a et b très proches, et un paramètre c qui varie avec le dopage. Pour le dopage optimal (où la température critique est maximale), les paramètres de maille sont $(a,b,c) = (5,414 ; 5,418 ; 30,7) \text{ \AA}$. Les plans CuO_2 sont les responsables des propriétés (supra)conductrices, les doubles plans BiO jouent le rôle de réservoir de charges et les plans supplémentaires SrO assurent la stabilité de la structure. Les blocs réservoirs et conducteurs sont empilés alternativement suivant l'axe c.

La structure réelle est en fait plus complexe du fait de l'existence d'une modulation incommensurable [Gao1988; Pham1994; Ruyter1994; Subramanian1998; Tarascon1988]. Cette modulation se traduit par une variation périodique de maille à maille de certains paramètres cristallographiques tels que les positions atomiques et les taux d'occupation des sites. L'incommensurabilité de cette modulation vient de ce que la période associée n'est pas en rapport simple avec les paramètres de mailles a, b et c. La modulation est définie par un vecteur q^* dans le réseau réciproque (a^*, b^*, c^*) :

$$\vec{q} = q_1 \vec{a}^* + q_2 \vec{b}^* + q_3 \vec{c}^*$$

Pour Bi-2212, $q_1 = 0$ et $q_3 = 1$ et seule la composante q_2 est irrationnelle :

$$\vec{q} \approx 0,21 \vec{b}^* + \vec{c}^*$$

L'origine de cette modulation est encore mal connue. Plusieurs hypothèses sont émises : effet du cuivre [Cheetham1988] ; effet de la paire solitaire $6s^2$ de Bi^{III} [Pham1994] ; oxygènes supplémentaires dans les couches BiO [Le Page1989; Yamamoto1990] ou une distorsion structurale [Calestani1989; Kambe1995; Kan1992; Kirk1988; Niu1989; Zhang1993].

2.1.1.2 Structure cristalline de La_2CuO_4

La maille de La_2CuO_4 est constituée de deux plans CuO_2 séparés par deux plans de LaO comme montré sur la figure 2.2. Il s'agit d'une succession de deux couches de type pérovskite traduites l'une par rapport à l'autre d'une demi-unité de maille. L'ensemble correspond à une structure quadratique de type K_2NiF_4 . Les tailles des cations La^{3+} ($r_i = 1,172 \text{ \AA}$) et Cu^{2+} ($r_i = 0,73 \text{ \AA}$) [Shannon1976] entraîne une disparité des longueurs de liaisons entre les plans LaO et CuO_2 et donc une déformation de la structure quadratique.

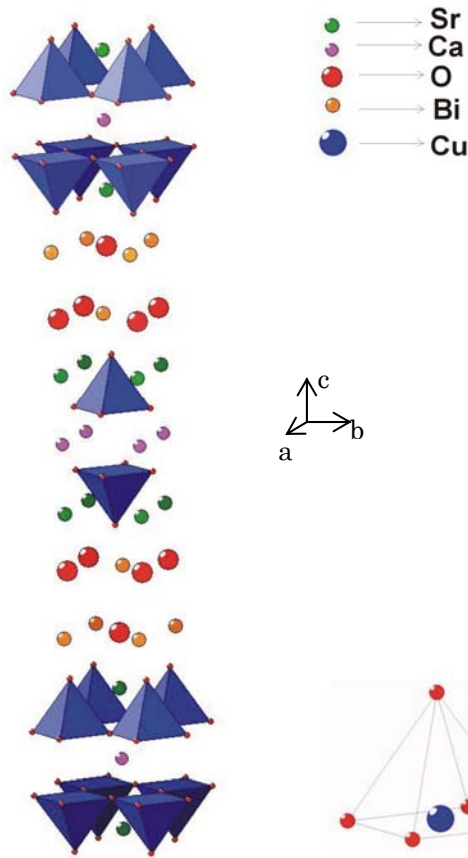


Figure 2.1 : Structure schématique de Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}.

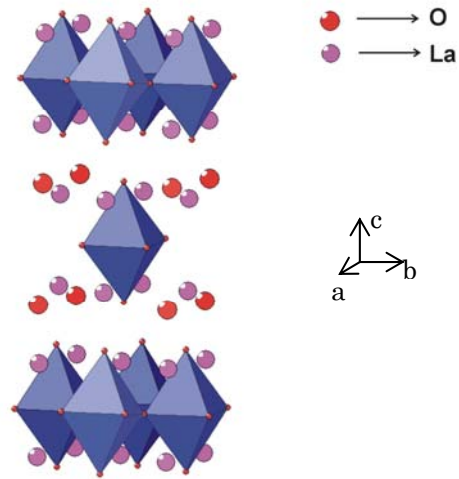


Figure 2.2 : Structure schématique de La₂CuO_{4-δ}.

Le critère de stabilité de Goldschmidt t définit cet écart de l'idéalité de la structure cubique [Goodenough1990]. Son expression est :

$$t = d_{La-O} / (\sqrt{2} \cdot d_{Cu-O}) \quad (2.1)$$

Si $t = 1$, la maille est quadratique ; pour $t = [0,86 ; 1]$ la maille est quadratique ou orthorhombique. Pour La₂CuO₄, à température ambiante, $t = 0,87$ inférieur à 1. Les plans CuO₂ sont en compression et les plans LaO sont sous contraintes. Sous ces sollicitations, la structure K₂NiF₄ passe de quadratique (groupe d'espace D_{4h}¹⁷, symétrie I4/mmm) à une distorsion légèrement orthorhombique (groupe d'espace D_{4h}¹⁸, symétrie Bmab) : ceci entraîne (i) un mouvement des oxygènes en dehors des plans Cu et (ii) une inégalité des quatre longueurs de liaisons LaO (dans le même plan). Autrement dit, il y a un léger « tilt » de l'octaèdre CuO₆ autour de l'axe a . A plus haute température, la structure se retrouve quadratique car les liaisons LaO s'allongent, ce qui diminue les contraintes entre les plans CuO₂ et les couches LaO. La transition structurale orthorhombique vers quadratique se situe vers 530K [Torrance1988; Yamada1992]. A température ambiante les paramètres de maille sont $(a,b,c) = (5,360 ; 5,402 ; 13,149) \text{ \AA}$.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1.2 Effet du dopage

2.1.2.1 Effet du dopage sur la température critique : cas de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

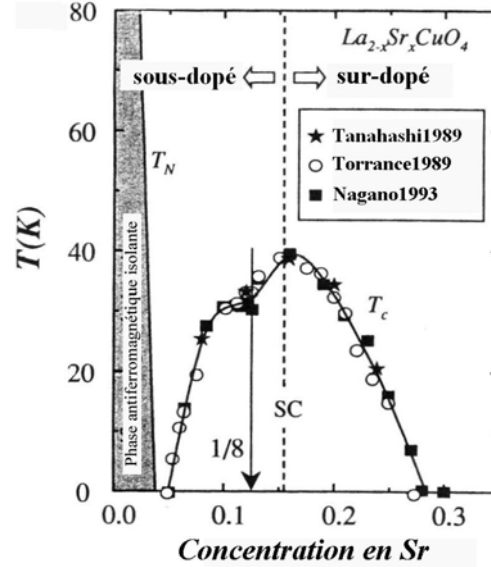


Figure 2.3 : Evolution de la température critique en fonction la concentration en strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

En augmentant la concentration du strontium dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, on fait passer le composé d'un isolant antiferromagnétique à un supraconducteur, avec un maximum de température critique pour la concentration $x \sim 0,15$ (figure 2.3). Pour les parties sous-dopée et sur-dopée, la T_c s'annule respectivement à $x \sim 0,055$ et $x \sim 0,3$.

Une des raisons pour lesquelles le composé LSCO demeure un des systèmes les plus étudiés est que le dopage en trous est maîtrisé sur un large intervalle.

Remarquons qu'au-delà de la concentration des porteurs, les contraintes internes du matériau peuvent faire varier la T_c . Ainsi les T_c des films minces sont inférieures à celles des monocristaux [Kao1991]. Ceci est expliqué par la présence de contraintes de compression plus fortes induites dans les films minces par les substrats [Locquet1998].

Enfin, une dépression de T_c apparaît pour une concentration en trous $p \sim 1/8$ ($= 0,125$). Ce phénomène, déjà observé par Moodenbaugh en 1988 [Moodenbaugh1988], demeure un sujet de recherche. Pour certains chercheurs, cette anomalie 1/8 semble être une propriété universelle de tous les cuprates supraconducteurs, et semble être associée à une configuration particulière de stripes [Koike2001; Tranquada1996; Tranquada1995].

2.1.2.2 Effet du dopage Sr dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ sur la structure cristallographique

Les trous n'influencent pas seulement sur la structure magnétique et électronique mais également sur la structure cristallographique. La substitution partielle de Sr dans La_2CuO_4 stabilise la structure quadratique K_2NiF_4 à température ambiante en modifiant les orbitales anti-liantes [Fleming1987; Radaelli1994]. L'influence de la concentration de Sr sur la température de transition structurale T_{st} (orthorhombique / quadratique) est présentée sur la figure 2.4(a). L'évolution des paramètres de maille est représentée sur la

figure 2.4(b). La phase quadratique correspond au groupe d'espace D_{4h}^{17} (symétrie I4/mmm) et la phase orthorhombique au groupe d'espace D_{4h}^{18} (symétrie Bmab)

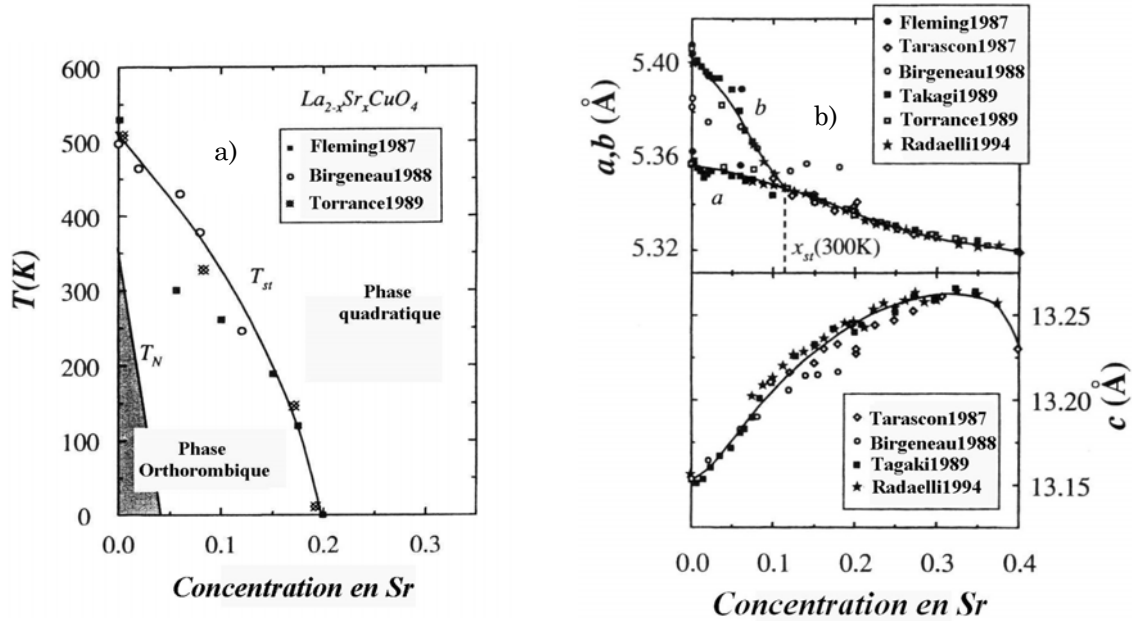


Figure 2.4: (a) Evolution de la température de Néel T_N et de la température de transition structurale T_{st} en fonction du dopage en strontium. (b) Evolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en strontium.

La conservation de charges du système $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ implique que la concentration des porteurs vaut $p = x - 2\delta$.

Soulignons que pour une concentration supérieure de dopage $x[Sr] > 0,15$, la concentration en trous p peut s'écarter de la loi de conservation pour compenser les lacunes d'oxygène induites par la substitution [Nguyen1983; Shafer1987; Torrance1989].

2.1.2.3 Effet du dopage à l'yttrium sur $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$

Le dopage en trous des plans CuO_2 est obtenu par l'introduction d'oxygène en excès qui se place dans les plans BiO et qui « pompe » des électrons des plans CuO_2 . Ainsi les blocs réservoirs assurent un transfert de charges (trous) vers les plans CuO_2 , qui acquièrent alors les propriétés supraconductrices. Concernant les composés $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$, la substitution d' Y^{3+} sur le site Ca^{2+} entraîne l'entrée continue d'oxygène dans la structure [Pham1994] celle-ci est trop faible pour compenser exactement la substitution non isovalente Y^{3+}/Ca^{2+} . Par conséquent, lorsque la teneur x en yttrium croît, le taux des porteurs dans les plans CuO_2 diminue. Au fur et à mesure que x augmente, ce mécanisme de compensation partielle des charges est de moins en moins efficace. La composition parent ($x = 0$) légèrement sur-dopée ($T_c = 82$ K) peut être amenée à un état de dopage optimal lorsque $x = 0,28$ ($T_c = 92$ K) puis atteint le régime sous-dopé pour de plus fortes concentrations en yttrium ($x = 0,43$; $T_c = 86$ K) [Villard1998].

Il est donc difficile de contrôler le taux des porteurs dans $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ du fait de ce mécanisme complexe de formation de trous. Kluge et al. [Kluge1995] suggèrent que la concentration des trous est déterminé par $p = (\delta - x) / (2 - p')$ où p' fait référence au bismuth $Bi^{3+p'}$.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1.2.4 Effet d'autres dopants R sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{CuO}_{8+\delta}$

De nombreux travaux ont traité de l'influence d'autres dopants que l'yttrium sur site calcium. Parmi ceux-ci, citons quelques études comparatives effectuées sur des *échantillons céramiques* et comparant l'influence du dopant :

- Tarascon et al. [Tarascon1989] ont été les premiers à étudier les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. Ils ont montré que toutes les phases se forment, mais qu'il apparait des phases secondaires en début et fin de série (La, Pr et Yb, Lu).

- Yoshizaki et al. [Yoshizaki1991] ont mis en évidence que la température critique évoluait en fonction du rayon ionique pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ et Yb comme le montre la figure 2.5. Au contraire, Sumana Prabhu et al. [Sumana Prabhu1994] n'ont pas trouvé de corrélation entre rayon ionique et T_c en comparant le dopage par Pr, Gd et Er.

•

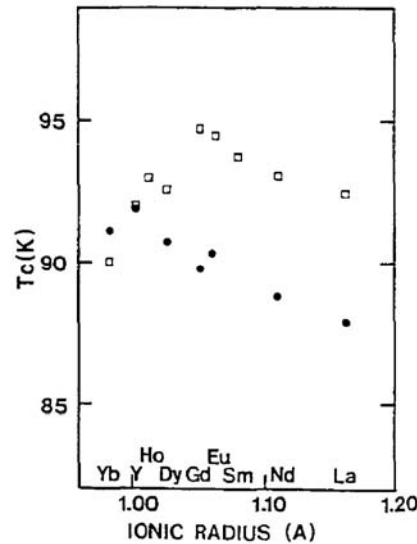


Figure 2.5 : Evolution de la température critique en fonction du rayon ionique de R pour des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (cercles) et $\text{Y}_{0.8}\text{R}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Yoshizaki1991].

- Les travaux de Gao [Gao1992] ont porté sur l'influence du magnétisme des dopants en analysant les compositions céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ où $\text{R} = \text{Y}$ (diamagnétique) et Gd, Pr (paramagnétiques). Ils ont montré qu'il n'y avait pas de relation entre magnétisme de l'élément dopant et la chute de la température critique.

Les tableaux suivants résument les principaux dopages sur site calcium et leurs effets. r_i est le rayon ionique donné par Shannon [Shannon1976]. m_{eff} est le moment magnétique effectif [Trémolet2000].

Nous avons choisi de différencier les études sur céramiques des études sur monocristaux. En effet, les caractéristiques physiques des céramiques peuvent être modifiées par les joints de grains et autres défauts présents dans ce type d'échantillons. Les transitions larges régulièrement observées sur les mesures d'aimantation et de résistivité en témoignent.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

• Etudes sur céramiques

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	r_i (Å)	m_{eff} (μB)	Résultats obtenus
Ca^{2+}	1,14	/	/
La^{3+}	1,172	0	<ul style="list-style-type: none"> • Substitution de La se fait préférentiellement sur site Sr [Qian1999] • Température de pseudo-gap [Ruan2001]
Ce^{3+}	1,15	2,54	<ul style="list-style-type: none"> • Etat d'oxydation de Ce > +III [Awana1993; Awana1996] • Transition métal-isolant à $x \sim 0,2$. Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Awana1993; Rama Sita1994] [Wang1996]
Pr^{3+}	1,13	3,58	<ul style="list-style-type: none"> • Etat d'oxydation de Pr > +III [Awana1993; Chen1994; Rama Sita1994] • Transition métal-isolant à $x \sim 0,4$. Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Awana1993; Rama Sita1994] • Transition supraconducteur-isolant est expliqué par la localisation des trous par le désordre (distribution aléatoire de Pr sur site Ca) [Beschoten1996]. • [Chen1998; Rama Sita1998]
Nd^{3+}	1,123	3,62	[Gasumyants1996]
Gd^{3+}	1,078	7,94	<ul style="list-style-type: none"> • Mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Jayaram1991] • Diminution de la densité d'états au niveau de Fermi avec l'augmentation de Gd. Transition métal-isolant à $x \sim 0,6$ [Sanada1996]. • Suppression anormale de la supraconductivité en présence de zinc [Ilonca2000].
Tb^{3+}	1,063	9,72	Transition métal-isolant $x \sim 0,4$ et mécanisme VRH pour les composés semi-conducteurs [Singh1999]
Er^{3+}	1,03	9,58	[Ilonca2003]
Tm^{3+}	1,02	7,56	[Clayhold1989]

Tableau 2.6 : Résultats obtenus sur dopage en site en calcium de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur des céramiques.

Pour résumer ces résultats, le magnétisme de l'ion ne semble pas avoir d'influence sur la température critique. Une transition métal – isolant est observée en fonction du dopage et les semi-conducteurs peuvent être décrits par un mécanisme de conductivité VRH (Variable Range Hopping).

• Etudes sur monocristaux

Pour mieux étudier les caractéristiques physiques, les monocristaux sont préférés car ils ne présentent pas (ou moins) de défauts micro-structuraux.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	r_i (Å)	m_{eff} (μB)	Résultats obtenus
Ca^{2+}	1,14	/	/
La^{3+}	1,172	0	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Emmen1992; Mitzi1990] • Instabilités structurales : substitution de La sur Sr effectif jusqu'à $x_c = 0,3$. Au delà, on obtient des monocristaux de Bi-2201 dopés La [Jin1999].
Ce^{3+}	1,15	2,54	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Jin1995; Thamizhavel1997] • [Wang1996]
Pr^{3+}	1,13	3,58	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Sun1998; Yeh2004] • Etat d'oxydation de Pr > +III [Sun1998] • Absence de T^* sur $\rho(T)$ expliqué par le magnétisme de Pr [Cao2000] • Pas d'influence magnétique sur T_c [Sun1999] • Effet du désordre [Li1998] • [Feng2003; Takemura2000]
Gd^{3+}	1,078	7,94	<ul style="list-style-type: none"> • Croissance cristalline [Zhao2000] • Instabilités structurales [Feng2003]
Er^{3+}	1,03	9,58	[Kitajima1999]

Tableau 2.7 : Résultats obtenus sur dopage en site en calcium de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur des monocristaux.

2.2 Techniques expérimentales

Après avoir présenté les propriétés des échantillons que nous allons étudier au cours de cette thèse, nous allons maintenant nous intéresser aux techniques expérimentales employées.

2.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres de réflectivité infrarouge étudiés dans ce travail ont été obtenus sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker type 66v/s. Ce type d'appareil permet l'étude de la gamme spectrale $40\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ (5 à 2500 meV). Pour ce travail, nous avons restreint notre gamme d'étude à $60\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$. Ce type d'appareil permet l'étude en transmission et en réflexion ; nous ne nous intéresserons dans le cadre de cette thèse qu'aux mesures en réflexion.

2.2.1.1 Principe de l'interféromètre de Michelson

Le principe de la spectroscopie à transformée de Fourier réside sur l'interféromètre de Michelson. Ce dernier est composé d'une source lumineuse, une séparatrice et deux miroirs : l'un mobile, l'autre fixe (figure 2.8). Le faisceau lumineux arrivant sur la séparatrice est divisé en deux rayons d'intensité égale et cohérents entre eux. Si le miroir mobile n'est pas symétriquement positionné face au miroir fixe par rapport à la séparatrice, on obtient des interférences à l'infini.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

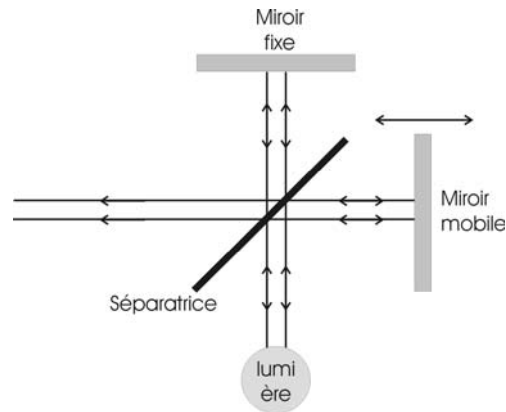


Figure 2.8: Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson.

Le faisceau sortant de l'interféromètre de Michelson correspond à la recombinaison des deux faisceaux issus de chaque miroir. Il est donc fonction de la position des deux miroirs. Par conséquent, à chaque variation de position d'un miroir correspond une différence de chemin optique entre les deux faisceaux. L'interférogramme correspond à la variation de l'intensité lumineuse en fonction du déplacement du miroir mobile.

Si la source est un faisceau monochromatique (laser), l'interférogramme est sinusoïdal. Pour un faisceau polychromatique, l'interférogramme a une forme plus complexe. La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu donne le spectre de la source lumineuse.

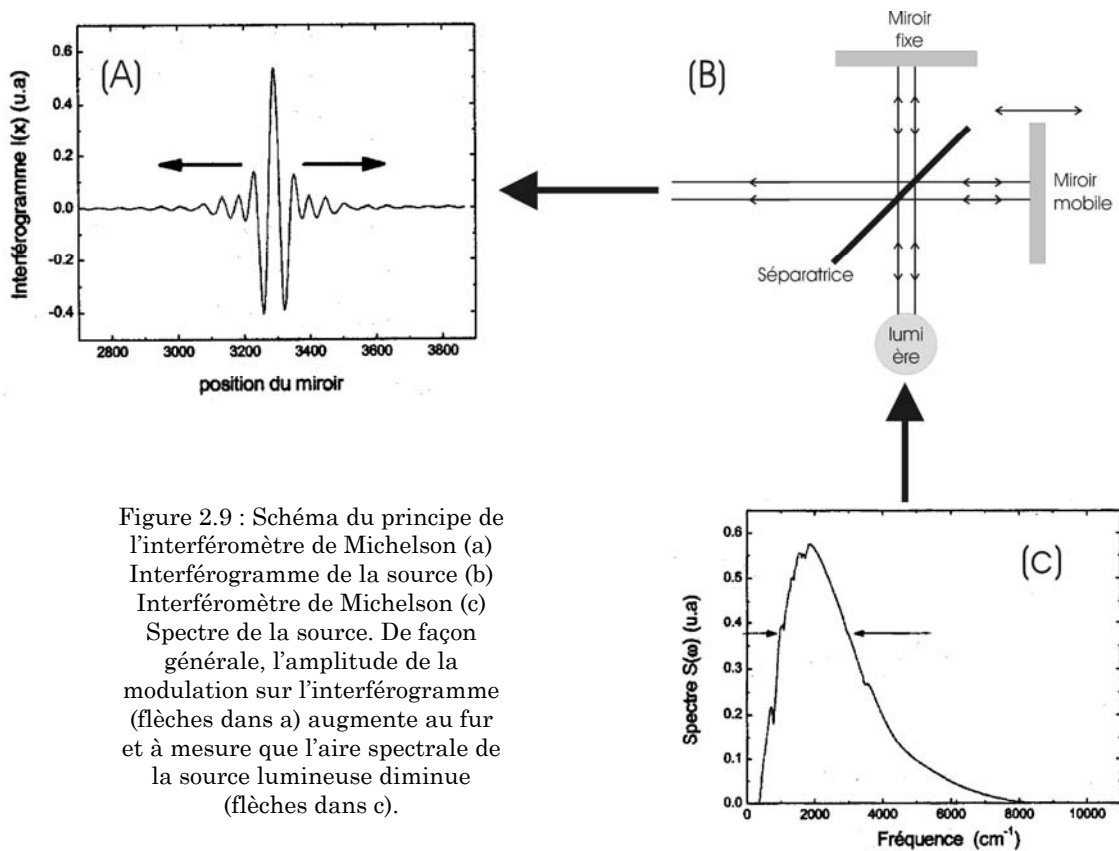


Figure 2.9 : Schéma du principe de l'interféromètre de Michelson (a) Interférogramme de la source (b) Interféromètre de Michelson (c) Spectre de la source. De façon générale, l'amplitude de la modulation sur l'interférogramme (flèches dans a) augmente au fur et à mesure que l'aire spectrale de la source lumineuse diminue (flèches dans c).

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.2.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier

L'interférogramme ainsi obtenu est alors envoyé sur le matériau que l'on veut étudier. Le rayonnement réfléchi par ce matériau est mesuré par un détecteur qui analyse les variations temporelles. Un ordinateur calcule la transformée de Fourier inverse pour tracer le spectre de réflexion de l'échantillon.

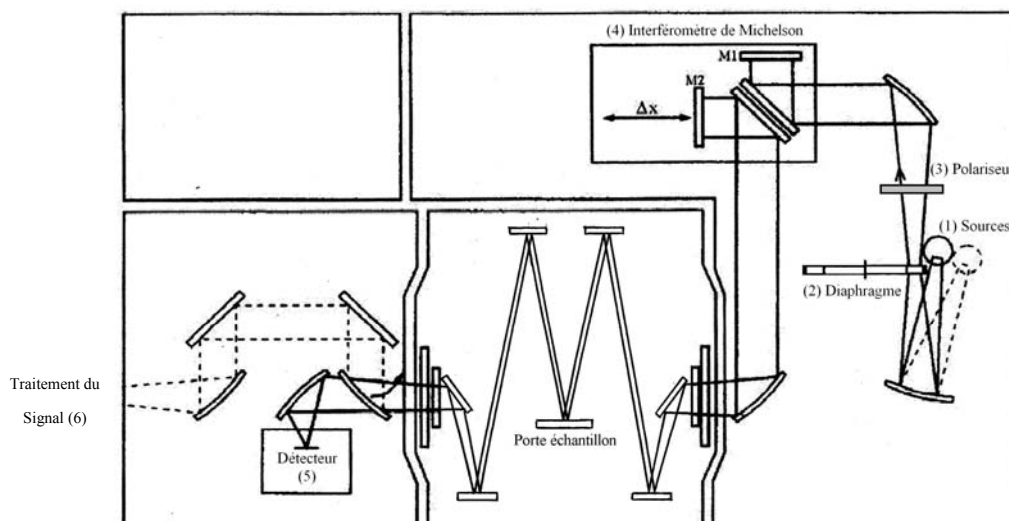


Figure 2.10 : Schéma du spectromètre à transformée de Fourier (Marque Bruker type IFS 66vs).

La figure 2.10 présente le chemin optique parcouru dans le spectromètre.

(1) Les sources : ce sont des sources thermiques qui émettent dans différentes gammes spectrales. Un ruban de tungstène incandescent est utilisé pour l'infrarouge proche. L'infrarouge moyen est obtenu par une barrette chauffée de carbure de silicium (Globalar©) et une lampe à vapeur de mercure est utilisée pour l'infrarouge lointain.

(2) Le diaphragme : celui-ci permet de contrôler la taille du faisceau (entre 0,25 et 12 mm).

(3) Le polariseur : Il permet de diriger la polarisation du rayonnement à partir de sa rotation gouvernée par un moteur. Ce dispositif est primordial pour l'étude de matériaux anisotropes comme le sont les cuprates. Dans l'infrarouge proche et moyen, on utilise des grilles d'aluminium et des grilles de titane pour l'infrarouge lointain.

(4) L'interféromètre de Michelson – La séparatrice : suivant la gamme spectrale étudiée, différentes séparatrices sont utilisées : UV/Ca (substrat CaF_2 recouvert d'une couche de Si) pour l'infrarouge proche. Une lame de Germanium/KBr pour l'infrarouge moyen et un film de Mylar recouvert de Germanium pour l'infrarouge lointain.

(5) Les détecteurs : ceux-ci ont pour rôle de convertir le signal lumineux en signal électrique. Trois types de détecteurs sont employés suivant la gamme spectrale étudiée. Une diode en silicium pour l'infrarouge proche, un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) avec une fenêtre de KBr dans l'infrarouge moyen et un détecteur DTGS/PE (fenêtre en polyéthylène) pour l'infrarouge lointain.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(6) Traitement du signal : l'ordinateur relié à un dispositif électronique trace le spectre de réflectivité de l'échantillon via une transformée de Fourier inverse.

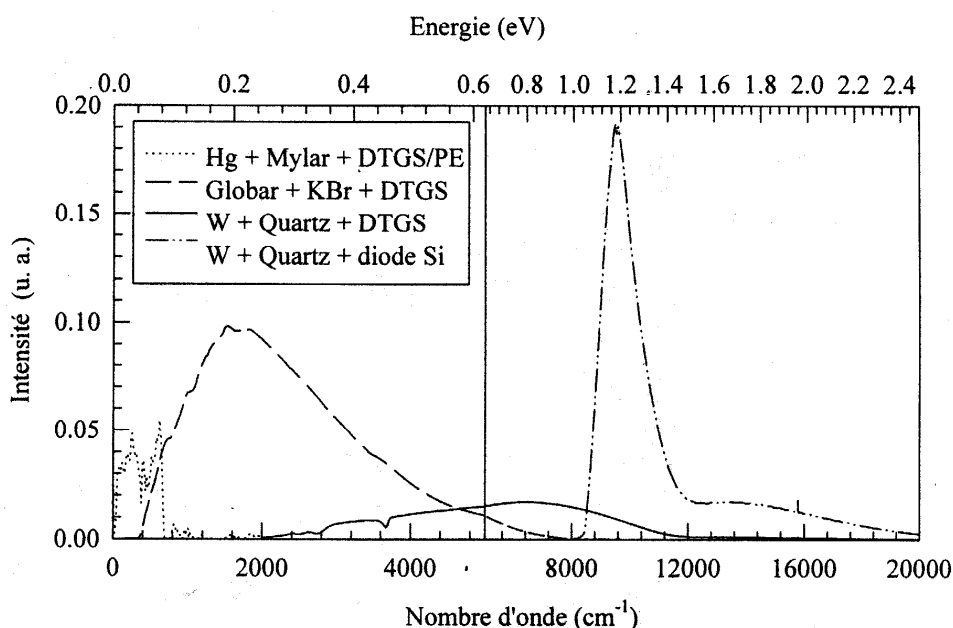


Figure 2.11 : Différentes combinaisons (source / séparatrice / détecteur) utilisées sur le spectromètre.

Dans l'interféromètre de Michelson, la source laser monochromatique Hélium-Néon a pour rôle d'échantillonner à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ le spectre mesuré avec un signal monochromatique de nombre d'onde connu $15\,798,5 \text{ cm}^{-1}$. Un aller-retour du miroir définit le scan. Plus le nombre de scans est important, plus le rapport signal/bruit est amélioré. Le déplacement maximal du miroir détermine la résolution de la mesure. Plus ce déplacement est grand, meilleure est la résolution. L'interférogramme finalement obtenu correspond donc à une moyenne de plusieurs scans. Soulignons que le calcul de la transformée de Fourier s'effectue de zéro à l'infini. Or nous ne mesurons que sur une gamme restreinte de temps, l'interférogramme est donc multiplié par une fonction ad. hoc. (apodisation) auquel on rajoute de part et d'autres des zéros pour le calcul de la transformée de Fourier.

A propos de l'échantillon, pour l'étude de la réflectivité, il est nécessaire d'être dans des conditions de réflexion spéculaire : le rayonnement réfléchi doit être renvoyé dans le même plan que le rayonnement incident. Il est donc obligatoire de polir l'échantillon pour que la surface soit la plus lisse et la plus plate possible.

Les mesures sont effectuées sous un vide de 7 à 8 mBar pour éliminer les contributions des molécules polaires présentes dans l'atmosphère comme l'eau et le gaz carbonique dans l'infrarouge moyen et le infrarouge lointain. Elles sont effectuées à l'air dans la zone MIR/NIR.

Le spectre de réflectivité de l'échantillon est déterminé par la division de la mesure de la réflectivité spéculaire de l'échantillon sur le spectre d'un miroir appelé référence. Nous discuterons plus en détails de l'importance de ce miroir dans le chapitre suivant 2.2.1.4 sur la précision des mesures.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.2.1.3 Cryostat

Les mesures à basse température ont été effectuées dans un cryostat à hélium liquide (Air Liquide). Celui-ci a été spécialement mis au point pour s'adapter sur le spectromètre. Il est constitué d'un porte-échantillon à deux cotés, l'un pour fixer l'échantillon et l'autre pour fixer le miroir de référence. Pour assurer une bonne thermalisation, ce porte échantillon est en cuivre. L'échantillon et le miroir y sont fixés par de la laque d'argent.

Il est possible de tourner le cryostat sur une base fixée au spectromètre. Ainsi en pivotant le cryostat de 180°, on éclaire soit l'échantillon soit le miroir.

Le refroidissement est assuré par une circulation d'Hélium contrôlée par une vanne pointeau. A l'intérieur, un vide secondaire est assuré. Les faisceaux incidents et réfléchis passent à travers une fenêtre en polypropylène pour la gamme infrarouge lointain et en KRS-5 (TlBr – TlI) pour la gamme infrarouge moyen et proche. La température est fixée par un contrôleur de température de marque Neocera et de type LTC-11. La précision sur les mesures est de 2 K.

2.2.1.4 Précision des mesures

La technique de mesure de réflectivité infrarouge des cuprates est très délicate et exige énormément de rigueur dans le protocole expérimental. Nous allons essayer dans ce paragraphe de détailler point par point les différentes sources d'erreurs de la mesure et de montrer comment, à chaque fois, nous avons procédé pour obtenir des résultats avec une marge d'erreur la plus faible possible.

La forte anisotropie des cuprates exige une bonne distinction des plans conducteurs **ab** de l'axe semi-conducteur **c**. Ceci explique pourquoi une étude sur volume (comme des monocristaux de LSCO) est plus difficile qu'une étude sur surface (films minces ou monocristaux de BSCCO qui se clivent suivant les plans **ab**) [Tajima2005].

- Qualité des échantillons

Pour s'assurer des résultats sur un échantillon donné, nous devons être certain que celui-ci ne possède pas de défauts intrinsèques. La qualité des échantillons est donc essentielle. Par qualité, il faut comprendre un matériau hautement homogène de par sa composition microscopique et macroscopique, sans joints de grains et mono-domaine.

De plus, la forte anisotropie électronique des cuprates impose une étude infrarouge sur des monocristaux pour bien distinguer le comportement des plans conducteurs, de l'axe semi-conducteur.

Les monocristaux que nous allons étudiés ont été élaborés par la technique de fusion de zone par C. Marin au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA de Grenoble [Marin1999]. Cette technique d'élaboration est détaillée au chapitre 5 de cette thèse. La zone correspondant aux premiers stades de la croissance cristalline possède de nombreuses hétérogénéités du fait que les cuprates sont des composés à fusion non-congruente (composition du liquide différente de celle du solide). Les échantillons étudiés proviennent du dernier stade de la croissance cristalline où l'homogénéité et l'unicité du domaine sont optimales.

Les échantillons ont été découpés parallèlement à l'axe **c** à l'aide une scie à fil, après une identification des axes par une analyse Lauë. La stœchiométrie des échantillons a été vérifiée par analyses EDS et des photographies MEB ont montré que les échantillons

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

n'étaient pas multi-domaines. Les détails sur les caractérisations sont référés par ailleurs [Marin1999]. Les échantillons se présentent sous forme cylindrique avec une épaisseur d'environ 2 mm et un diamètre de 6 mm.

- Etat de surface

La surface de l'échantillon étudiée doit être polie afin de se placer dans des conditions de réflexion spéculaire : le rayon incident, le rayon réfléchi et la normale à la surface au point de contact sont situés dans le même plan. Lors du polissage, il est important de bien positionner l'échantillon pour que celui-ci soit rigoureusement poli parallèlement à l'axe c .

Pour cela, les échantillons sont extraits par découpage du barreau cristallin avec une épaisseur d'environ 4 mm et orientés suivant la technique d'identification des axes au Lauë. De cette façon, lorsque l'on place l'échantillon sur les supports de la polisseuse, on est assuré que le polissage s'effectue perpendiculairement aux plans **ab**. Les blocs supports échantillons sont réglables en hauteur, les échantillons y sont fixés par de la cire d'Arkenson©.

Pour mieux polir les monocristaux, nous avons ici préféré un polissage manuel à un polissage mécanique. Le polissage est effectué à l'eau en prenant soin de tourner l'échantillon dans le sens et en sens inverse des aiguilles d'une montre pour amoindrir les rayures. Il est effectué sur des disques au carbure de silicium. Nous commençons par des disques avec une granulométrie¹ de 800 puis nous utilisons des granulométries de plus en plus fines : 1000, 1200, 4000. Le polissage se termine par deux passages sur des feutres chargés de pâte diamantée 3, 1 μm puis une suspension d'alumine abrasive $\frac{1}{4}$ micron pour obtenir un état de surface dit de « polissage miroir ».

- Taille du faisceau / Méthode du cône

Le diamètre typique des monocristaux ici étudiés est de 6 mm. Pour obtenir un bon signal, la taille du faisceau incident doit être la plus large possible. Mais pour s'assurer que la lumière incidente éclaire bien uniquement que l'échantillon, un diamètre de faisceau de 3 mm est choisi². En effet, lors des mesures en température, la dilatation de la canne porte-échantillon avec le froid peut varier jusqu'à 2 mm et le faisceau peut éclairer en dehors de l'échantillon. En résumé, le choix de la taille du faisceau correspond à un compromis entre grand diamètre pour augmenter la qualité du signal et petit diamètre pour s'assurer que le faisceau éclaire uniquement l'échantillon.

Une autre technique mise au point par Homes [Homes1993] peut être employée pour améliorer la qualité des mesures. Il s'agit de placer l'échantillon sur un cône noir. Ainsi en utilisant une taille de faisceau plus grande, on mesure sur la totalité de la surface de l'échantillon. Nous avons nous même vérifié par cette technique qu'un diamètre de faisceau de 12, 10, 9 et 8 mm donnait la même information. En dessous, la valeur de la réflectivité diminuait en fonction du diamètre. Pour les mesures en température, on est

¹ La granulométrie est le paramètre essentiel qui va déterminer la finesse du travail réalisé. Elle est caractérisée par un nombre (de 400 à plus de 4000) qui correspond au maillage du tamis utilisé pour calibrer les grains d'abrasif. Le tamis théorique en question mesurant 1 pouce carré (2,54x2,54 cm soit 6,45 cm²). Un abrasif de grain 400 a été calibré avec un tamis possédant 120 perforations au pouce carré. Plus ce nombre est élevé plus le grain est fin.

² Un diaphragme situé entre les sources et le polariseur, fixe la taille du faisceau (Cf. figure 2.10)

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

toujours assuré d'éclairer la totalité de la surface de l'échantillon, quelle que soit la dilatation de la canne. Pour ce type de mesure, un diamètre de 12 mm est choisi.

- Polarisation

Les cuprates sont des milieux bi-dimensionnels avec des plans **ab** conducteurs et un axe **c** semi-conducteur. Pour différencier l'information provenant des plans conducteurs ou de l'axe isolant, il faut correctement diriger le champ électrique du rayonnement incident parallèlement à la direction qui nous intéresse. Pour cela, on utilise un polariseur (Cf. figure 2.10).

L'utilisation du polariseur et, plus particulièrement, la recherche des axes est délicate. A chaque angle de polarisation, il faut refaire une référence miroir. A chaque gamme spectrale correspond un polariseur. Par conséquent, à chaque changement de gamme spectrale il faut retrouver les axes. De plus, la présence du polariseur diminue l'amplitude du rayonnement incident et il faut donc compenser par un temps de mesure plus important.

La recherche des axes doit être effectuée avec beaucoup de vigilance pour s'affranchir d'une pollution (mélange) d'un axe dans un autre. Cette éventuelle pollution est l'objet de discussions dans la littérature [Tajima2005; Tajima2003]. Dans notre cas, nous avons recherché les angles de polarisation donnant un spectre avec une réflectivité maximale (attribué aux plans **ab**) et un autre avec une réflectivité minimale (attribué à l'axe **c**). L'incertitude sur ces angles de polarisation est à relier aux pas moteurs fixés pour la mesure, soit environ 2°.

- Miroir et normalisation

La réflectivité absolue de l'échantillon est obtenue en effectuant le rapport de la réflectivité de l'échantillon sur la réflectivité d'un miroir appelé référence. Par ce rapport, on élimine toutes les contributions qui apparaissent tout au long du chemin optique (dont celles liées à la source). Mais ce calcul ne prend pas en compte les pertes de la lumière dues à la rugosité de la surface de l'échantillon qui entraîne une réflexion non spéculaire.

Une référence parfaite devrait avoir une réflexion égale à 1 du rayonnement incident dans toute la gamme étudiée. Dans notre étude, nous avons pris un miroir en argent dont la réflectivité vaut environ 0,98 dans la gamme spectrale ici étudiée (60 – 13 000 cm⁻¹). Il y a donc une erreur systématique du miroir de 2 % due à la réflectivité du miroir. En considérant l'aspect de surface des échantillons, cette erreur est augmentée. Pour corriger au mieux cette erreur systématique sur chaque mesure, nous avons déposé une couche d'or sur nos échantillons par évaporation et nous avons déterminé la réflectivité absolue de l'échantillon en considérant cette référence. Cette technique propose deux principaux avantages : i) la réflectivité de l'or vaut 0,99 jusqu'à 12 000 cm⁻¹ et ii) on prend en compte les pertes dues à l'aspect de surface.

En toute rigueur, pour les mesures en température, le spectre de réflectivité du dépôt d'or aurait dû être mesuré à chaque température étudiée. Dans notre cas les spectres de réflectivité absolue à chaque température sont déterminés à partir du spectre absolu de l'échantillon à l'ambiante. En fait, on « normalise » les spectres obtenus en température par rapport à celui de l'ambiante :

$$R_{\text{échantillon}}^{\text{absolue}}(T) = \frac{R_{\text{échantillon}}(T)}{R_{\text{miroir Ag}}(T)} \quad (2.2)$$

$$R_{\text{échantillon}}^{\text{absolue et normalisée}}(T) = \frac{R_{\text{échantillon}}(T) * R_{\text{miroir Ag}}(300K) * R_{\text{échantillon}}(\text{ambiante})}{R_{\text{miroir Ag}}(T) * R_{\text{échantillon}}(300K) * R_{\text{miroir Au}}(\text{ambiante})} \quad (2.3)$$

Dans ce calcul, on appelle $R_x(300K)$ la mesure de réflectivité à 300K dans le cryostat et $R_x(\text{ambiante})$ la réflectivité à l'ambiante hors cryostat. Cette normalisation permet de corriger les pertes dues au passage du rayonnement incident dans les fenêtres du cryostat. Par ce calcul on estime à moins de 1 % l'erreur expérimentale liée à la réflectivité.

- Evolution des spectres de réflectivité en fonction de la gamme étudiée

Les spectres ici étudiés ont été mesurés dans trois gammes spectrales : le FIR entre 60 et 400 cm^{-1} ; le MIR entre 400 et 8000 cm^{-1} et le NIR-MIR entre 7000 et 13000 cm^{-1} . Entre ces gammes, il apparaît régulièrement un décalage entre les courbes. Les sources de ce décalage sont nombreuses : changement des sources et de la température; séparatrices différentes ; évolution des détecteurs ... Pour raccorder l'ensemble des spectres, on considère le spectre MIR comme correct, car c'est dans cette gamme que les réglages constructeurs sont garantis. A partir de spectre, on affecte un coefficient correcteur au spectre NIR et FIR pour retrouver le raccordement avec la gamme MIR.

Soulignons que le détecteur de la gamme FIR (DTGS/PE) est moins performant que ceux des gammes MIR et NIR, le bruit de fond y est donc plus important. Lorsque l'on rajoute le polariseur et le cryostat, on diminue d'avantage l'amplitude du rayonnement ce qui rend difficile les prises de mesures en température dans la gamme FIR.

- Conductivité optique - Extrapolation

Pour la détermination de la conductivité optique, la réflectivité absolue doit être définie à moins de 2 % près [Lobo1996]. Nous avons montré précédemment l'importance de la qualité du miroir sur l'incertitude du spectre de réflectivité.

Les extrapolations sont également importantes pour la détermination de la conductivité optique (Cf. § 2.2.4). Dans notre étude, pour extrapoler nous avons ajusté le spectre de réflectivité à partir d'un modèle de fonction diélectrique (Cf. chapitre 3). A partir de ce modèle, nous avons déduit l'information manquante basse fréquence de [0 ; 500] cm^{-1} et haute fréquence de [10 000 ; 50 000] cm^{-1} . Le logiciel FOCUS¹ mis au point par Domingos de Sousa a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux. La précision des mesures est de l'ordre du cm^{-1} sur les fréquences, de 5 à 10 % sur le terme d'amortissement et de 0,1 sur la détermination de ϵ_∞ .

2.2.2 Résistivité

2.2.2.1 Enceinte cryogénique

Les mesures de résistivité sont effectuées dans un cryostat à hélium liquide de marque Oxford. Sa plage de fonctionnement va de 4K à la température ambiante. Il est composé de 3 enceintes principales :

(i) une garde d'azote, isolée de l'extérieur par un vide secondaire inférieur à 10⁻⁴ mBar, dont le rôle premier est d'offrir un écran thermique entre le milieu ambiant et l'enceinte d'hélium liquide.

¹ Disponible à la page électronique : <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(ii) une garde d'hélium, qui sert de réservoir. Une bobine supraconductrice Nb/Sn, alimentée par un générateur de courant extérieur, est placée au fond de cette enceinte.

(iii) une partie centrale, où l'on insère le porte-échantillon. Un évaporateur, situé en bas de l'enceinte, permet de réguler le débit des vapeurs d'hélium qui passent dans la partie centrale. On peut ainsi adapter la quantité de froid à la plage de température que l'on cherche à étudier.

2.2.2.2 Le porte-échantillon

Le dispositif porte-échantillon est placé au bout d'une canne de mesure métallique, munie d'écrans thermiques. Au sommet de cette canne, on trouve 2 connecteurs : un qui rassemble les fils de mesure et un autre qui sert à connecter le contrôleur de température. Le porte-échantillon, dont tous les éléments sont en cuivre, est placé au bout de la canne de mesure. Il se constitue d'un bloc principal entouré d'un tube de cuivre autour duquel est enroulé un fil résistif de chauffage, faisant office de chaufferette. L'ensemble s'imbrique dans un support principal sur lequel est placée une plaquette où l'échantillon a été collé.

Les fils de contacts sont reliés à deux circuits imprimés, disposés de part et d'autre de l'échantillon. Dans le volume du bloc principal sont insérées trois sondes permettant d'obtenir une régulation précise de la température sur toute la plage de fonctionnement du cryostat. Une sonde en platine est utilisée pour les mesures effectuées dans la gamme haute température-faible champ magnétique. A basse température, la régulation se fait à l'aide d'une sonde en carbone-glass, peu magnéto-résistive. Pour une bonne homogénéité thermique, tous les éléments ont été mis en contact avec le bloc de cuivre à l'aide de graisse Apiezon, qui possède une bonne conductivité thermique et est parfaitement adaptée aux mesures à très basse température.

2.2.2.3 La bobine de champ magnétique et le contrôleur de température

Une bobine supraconductrice en niobium-étain ($T_c \sim 20$ K), est immergée dans le bain d'hélium liquide. L'ajustement du champ magnétique se fait à l'aide d'une alimentation de courant extérieure, de marque Oxford, qui peut fournir jusqu'à 100 ampères et permet ainsi d'atteindre des valeurs de champ magnétique de l'ordre de 9 Teslas. La valeur de la température est mesurée via un contrôleur ITC 4.

2.2.2.4 Réalisation des contacts

La qualité des mesures dépend fortement de la réalisation des contacts. Il est important de réduire le plus possible la résistance des contacts et limiter le bruit qu'ils induisent sur les mesures.

- Sur monocristaux :

La technique de pose des contacts sur monocristaux est relativement délicate en raison de leurs faibles dimensions. Notre méthode consiste à déposer directement des plots de laque d'argent sur les échantillons avec des fils d'or d'un diamètre de 25 μm . Un recuit thermique d'une dizaine de minutes à 400°C est alors nécessaire pour faire diffuser l'argent et obtenir à la fois une bonne tenue mécanique et une faible résistance des contacts.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

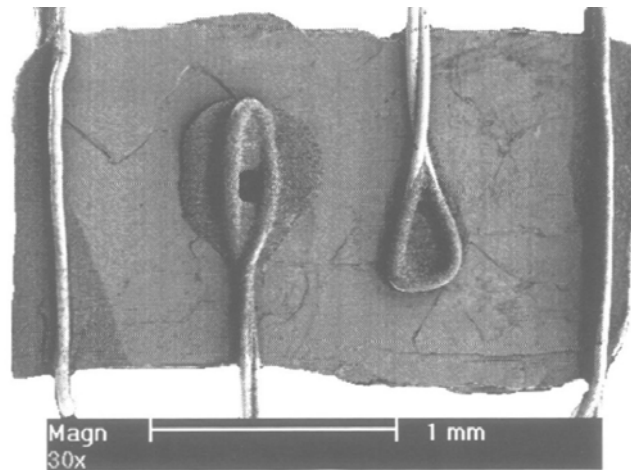


Figure 2.12 : contacts sur des monocristaux de Bi[Y]-2212.

- Sur céramiques :

Les échantillons ont été préparés comme suit : (1) des pastilles de 13 mm de diamètre sur une épaisseur de 2 mm (~ 500 mg de poudre) ont été pressées d'abord dans une pastilleuse pour la mise en forme et ensuite dans une presse isostatique à 3000 Bars. (2) La pastille est ensuite frittée à 860°C durant 12 heures sous air. (3) Des échantillons sont découpés de cette pastille à l'aide d'une scie à fil, avec une taille d'environ $7 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$. (4) L'échantillon est entouré de quatre contacts en laque d'argent (deux aux extrémités pour le courant, deux au centre pour la tension). Les connexions se font via des fils d'or.

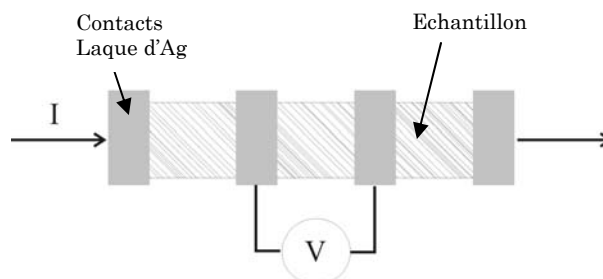


Figure 2.13 : Représentation schématique des contacts utilisés sur des échantillons céramiques.

2.2.2.5 Acquisition des données

Nous utilisons une source de courant modèle Keithley 224, qui permet d'appliquer à l'échantillon des courants allant de 1 nA à 100 mA, avec une précision de 5 pA. La tension est mesurée grâce à un multimètre modèle Keithley 2001. Avec ce type d'appareil, il est possible d'obtenir une sensibilité de 5×10^{-11} Volts.

Toutes les mesures présentées dans ce travail ont été effectuées en courant continu. La prise des mesures a été effectuée à l'aide de la technique dite "à quatre points", qui permet de s'affranchir de la résistance des contacts. La différence de potentiel, générée par l'effet de la température sur un contact entre deux conducteurs différents (contact métallique et le supraconducteur), varie avec la température mais ne dépend pas du sens du courant.

L'expression pour la tension mesurée est alors :

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

$$V(I) = V_{\text{réel}}(I) + V_0 \text{ avec } V_{\text{réel}}(I) = -V_{\text{réel}}(-I) \quad (2.4)$$

Ainsi, en inversant systématiquement le sens du courant, on mesure $V(+I)$ et $V(-I)$ pour en déduire:

$$V_{\text{réel}}(+I) = (V(+I) - V(-I))/2 \quad (2.5)$$

Une partie des mesures a été effectuée à l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux.

2.2.3 Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe nous présentons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons après synthèse.

2.2.3.1 Diffraction de rayons X

Les matériaux synthétisés sont, de façon systématique, caractérisés par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus constituent un moyen rapide d'analyse qualitative permettant d'identifier les différentes phases en présence, et de contrôler la pureté du matériau étudié, étape préalable à toute étude structurale plus poussée. Les diagrammes RX sont obtenus sur un diffractomètre de type BRUKER D8 utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les diagrammes ici présentés ont été obtenus sur l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ pendant un temps de comptage de 5 secondes.

L'analyse des diagrammes permet également de discuter de la cristallinité des poudres en déterminant la largeur à mi-hauteur (FWMH) de pics caractéristiques.

2.2.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (PHILIPS XL 40 ESEM) au C.R.M.H.T. à Orléans. Les micrographies obtenues ont été faites en électrons secondaires pour des observations concernant la morphologie et la taille des grains. Les photographies prises en électrons rétrodiffusés permettent d'identifier et analyser la présence de différentes phases.

Le MEB est couplé d'une sonde EDS-WDS qui permet de connaître la composition des échantillons. Le principe de cette analyse électronique réside sur l'étude des rayons X émis par le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les rayons X émis sont caractéristiques des éléments de l'échantillon. La détection des rayons X peut se faire par deux méthodes :

- ➔ Détection en spectroscopie d'énergie : EDS (Energy Dispersive Spectrometry) où le détecteur sonde l'énergie du rayonnement X caractéristique de l'élément.
- ➔ Détection en longueur d'onde : WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry ou microsonde de Castaing) où le détecteur s'intéresse à la longueur d'onde du rayonnement X.

La première méthode a l'avantage d'être plus rapide mais les résultats sont peu précis. Pour un dosage quantitatif sur des petites quantités et avec une plus grande précision, la technique WDS est plus adaptée.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Soulignons que ce type d'analyse nécessite des échantillons denses. En effet, la porosité des échantillons entraîne une diffraction du faisceau d'électrons qui se traduit par une plus grande incertitude sur les résultats.

- Microscopie électronique haute résolution (HREM)

Les études de HREM ont été effectuées avec un microscope PHILIPS CM 12 (fonctionnant à 120 kV) au Commissariat à l'Energie Atomique de Tours. Cette technique de caractérisation renseigne sur l'existence d'éventuels défauts et/ou mise en ordre à l'échelle atomique qui ne peuvent pas être décelés par la diffraction des rayons X.

Le principe de cette technique de caractérisation réside sur une interférence entre un faisceau transmis et un faisceau diffracté sur l'échantillon. La figure d'interférence obtenue est une image du potentiel périodique créé par les atomes. On peut ainsi visualiser directement l'organisation des atomes, alors que dans le cas d'une figure de diffraction, il faut interpréter cette figure pour avoir l'organisation. On voit donc les défauts : joints de grain, dislocations... Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'images d'atomes mais d'une projection du potentiel créé par ces atomes.

La préparation des échantillons a été réalisée par extraction de lamelles, polissage et amincissement ionique. Plusieurs lamelles sont collées ensemble afin d'obtenir une bonne orientation sur la tranche que l'on désire analyser.

2.2.3.3 Mesures d'aimantation

Les valeurs d'aimantation des poudres ont été mesurées sur un SQUID (Superconducting QUantum Interface Device) de marque Quantum Design MMPS-5S au laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT) à Caen.

Le SQUID est un magnétomètre ultra-sensible, formé d'une jonction Josephson couplée à une bobine. En plaçant un échantillon entre la jonction et la bobine, on mesure les variations de quantum magnétique de l'échantillon.

Les mesures ici présentées ont été effectuées en courant continu (DC) sous un champ magnétique de 10 Oe après désaimantation. La poudre est refroidie en mode ZFC (Zero Field Cool), c'est à dire refroidie sans champ puis montée en température après installation du champ magnétique. La mesure s'effectue sur environ 10 mg de poudre, placée dans une gélule.

II. ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE III

Spectroscopie infrarouge de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

3.1 Réponse optique des cuprates	51
3.1.1 Conductivité optique	52
3.1.1.1 Modèle à deux composantes : Drude + MIB	52
3.1.1.2 Modèle à une composante : Drude généralisé	54
3.1.2 Evolution de la réponse optique en fonction du dopage et de la température	55
3.1.2.1 Phase supraconductrice	55
3.1.2.2 Phase de pseudo-gap	57
3.1.2.3 Stripes	58
3.2 Spectroscopie de réflexion	59
3.2.1 Interaction lumière-matière.	59
3.2.1.1 Equations de Maxwell.....	60
3.2.1.2 Relations dans un milieu linéaire, isotrope et homogène.....	60
3.2.1.3 Propagation des ondes électromagnétiques.....	60
3.2.2 Grandeurs optiques	62
3.2.3 Phonons actifs en infrarouge	63
3.2.4 Transformation de Kramers-Krönig.....	63
3.3 Modèle de la fonction diélectrique	64
3.3.1 La fonction diélectrique.....	64
3.3.2 Modèle de Drude - Susceptibilité plasma.....	66
3.3.3 Modèle de Lorentz – Susceptibilité ionique	67
3.3.4 Fonction diélectrique complète	69
3.4 Résultats expérimentaux	69
3.4.1 Echantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	70
3.4.1.1 Croissance cristalline	70
3.4.1.2 Caractérisations	70
3.4.2 Spectres de réflectivité	72
3.4.3 Ajustement du spectre de réflectivité.....	76
3.4.3.1 Etude suivant ab	77
3.4.3.2 Evolution suivant	82
3.4.4 Conductivité optique	86
3.4.4.1 Evolution de la conductivité des plans ab	86
3.4.4.2 Evolution de la conductivité suivant l'axe c	88
3.4.5 Phase supraconductrice	90
3.4.6 Phase de pseudo-gap	91
3.4.7 Stripes	100
3.5 Conclusion	101

3. Spectroscopie infrarouge de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évolution en température des spectres optiques de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ avec $x = 0,08$ et $x = 0,15$. Nous avons examiné les deux directions cristallographiques : plans ab conducteurs et axe c semi-conducteur. L'étude des deux compositions est intéressante car l'échantillon $x = 0,08$ se situe dans la région sous-dopée du diagramme de phase alors que l'échantillon $x = 0,15$ correspond à l'optimum dopé (température de transition supraconductrice maximale du système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$). La présence de la phase du pseudo-gap devrait être observable dans l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, l'existence de cette phase est discutée et plusieurs scénarii sont proposés suivant : (i) un modèle RVB, la température d'ouverture du pseudo-gap se confondrait dans la partie sur-dopée (Cf. figure 1.18) et (ii) un scénario QCP où la phase de pseudo-gap n'existerait pas pour la composition optimale (Cf. figure 1.16).

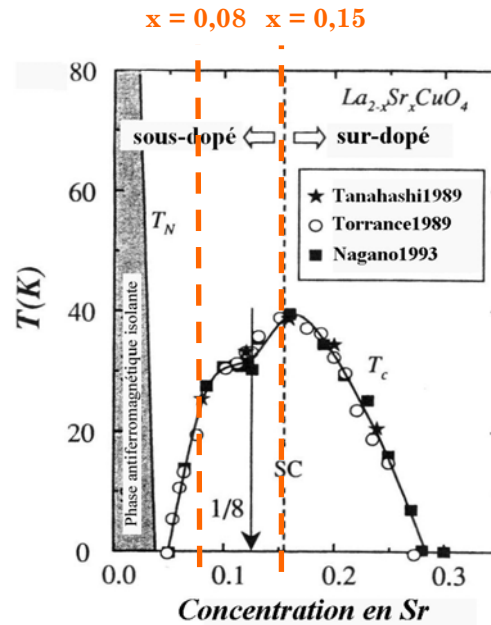


Figure 3.1 : Les deux échantillons ici étudiés sont $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (sous-dopé) et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (optimalement dopé).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons de vérifier la présence du pseudo-gap pour ces deux échantillons à partir de mesures de spectroscopie infrarouge. Les mesures de réflectivité effectuées permettent de remonter à la fonction réponse du système, une caractéristique des propriétés microscopiques. Dans ce chapitre, après avoir présenté les réponses optiques des plans conducteurs (**ab**) et de l'axe isolant **c** des cuprates dans les différences du diagramme (T, p) , nous présenterons des modèles qui décrivent les spectres optiques. Nous présenterons également quelques concepts physiques de la spectroscopie infrarouge ainsi que les différentes grandeurs optiques associées (fonction diélectrique, conductivité optique) et leur détermination (transformation de Kramers-Krönig).

3.1 Réponse optique des cuprates

3.1.1 Conductivité optique

- *Plans ab*

La figure 3.2 montre la réflectivité et la conductivité optique du cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) en fonction du dopage en strontium.

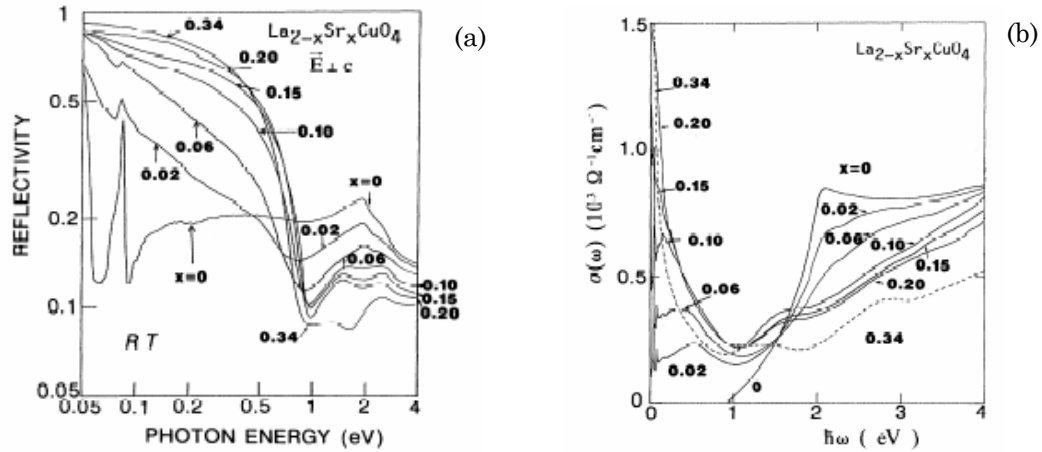


Figure 3.2 : Réflectivité (a) et conductivité optique (b) de 0 à 4 eV à 300 K. Les dopages sont indiqués sur la courbe [Uchida1991].

A dopage nul et faible dopage, la conductivité est quasi-nulle¹ jusqu'à environ 1,5 eV ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) qui correspond à l'énergie du gap du transfert de charge entre les orbitales 2p de l'oxygène et 3d du cuivre (§ 1.4). Lorsque l'on dope les cuprates, il y a transfert du poids spectral² de cette bande de transfert de charge vers un pic de conduction centré à fréquence nulle. Cela se traduit au niveau de la conductivité optique par un pic centré à fréquence nulle qui décroît en $\omega^{-\alpha}$ jusqu'à 0,5 eV (voir figure 3.3a). Ce comportement est anormal par rapport à un composé métallique simple où les quasi-particules³ libres du système forment un pic de Drude centré à fréquence nulle qui décroît en ω^{-2} . Pour expliquer ce phénomène, deux types de descriptions sont proposés : un modèle à deux composantes : Drude + MIB et un modèle à une seule composante : Drude généralisé.

¹ Sur ce graphe, la conductivité optique nulle à dopage nul peut s'expliquer par une mauvaise utilisation de la transformation de Kramers-Krönig (Cf § 3.2.4).

² Le poids spectral optique est l'aire sous la conductivité. Quand cette aire est calculée jusqu'à une fréquence donnée, elle est proportionnelle au nombre de porteurs de charge participant à la réponse du système jusqu'à cette fréquence.

³ Dans un métal, les électrons sont considérés, en première approximation, comme indépendants et les interactions électron-électron sont écrantées. Les quasi-particules ont été introduits par Landau [Landau1957] pour rendre compte des interactions électron-électron fortes en conservant le concept d'indépendance de cette « particule » en première approximation. Cette notion de quasi-particules est une base de la théorie du liquide de Fermi [Ashcroft2002].

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

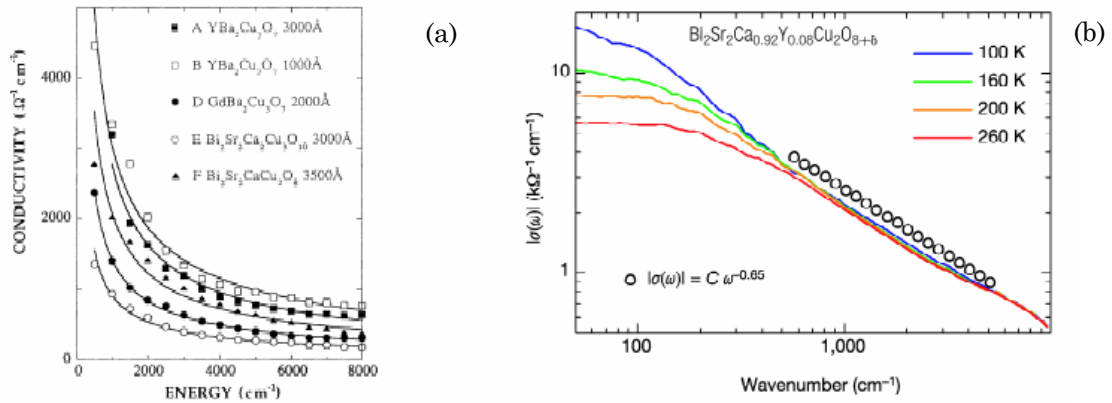


Figure 3.3 : (a) Ajustement de la conductivité optique de plusieurs cuprates. Les lignes sont des ajustements en $\omega^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0,77$ (A) ; $0,70$ (B) ; $0,77$ (D) ; $0,76$ (E) et $0,76$ (F) [Azrak1993]. (b) Ajustement du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [Van der Marel2003].

- Axe c

En fonction du dopage, Uchida et al. [Uchida1996] ont également observé un transfert de poids spectral mais à des énergies supérieures de 5 à 6 eV vers une bande située entre 2 et 4 eV. Pour les composés sous-dopés, la conductivité de l'axe c à basse énergie ($< 0,3$ eV) est extrêmement faible.

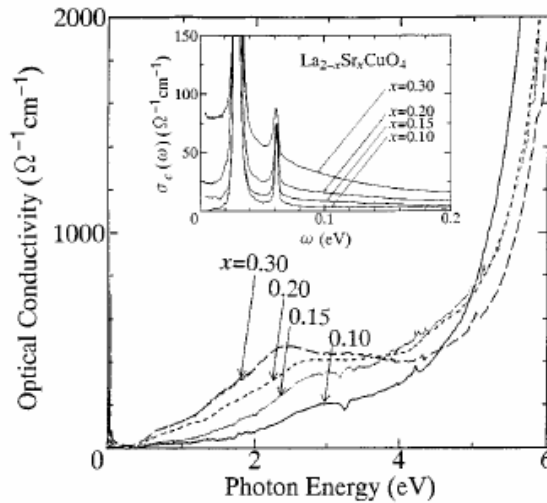


Figure 3.4 : Evolution de la conductivité optique de 0 à 6 eV à 300 K. Les dopages sont indiqués sur la courbe [Uchida1996].

3.1.1.1 Modèle à deux composantes : Drude + MIB

Dans cette première approche, la conductivité optique des plans ab est décomposée en un pic de Drude (qui correspond au gaz d'électrons libres) et des bandes infrarouge moyennes (MIB). Un exemple de cette décomposition est indiqué sur la figure 3.5 pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO). Les bandes infrarouges moyennes peuvent être interprétées par une absorption d'origine polaronique : auto-piégeage de l'électron dans une perturbation du

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

potentiel du réseau créé par lui-même. Cette description est à relier à un couplage électron-phonon qui se traduit par une remontée de la conductivité optique. Lobo et al. [Lobo1996] ont proposé une approche bipolaronique avec deux électrons piégés dans le même puits de potentiel.

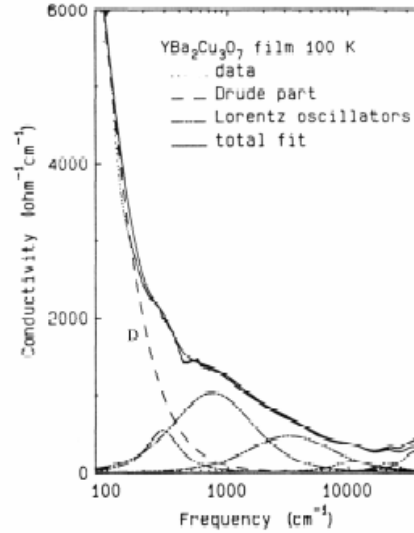


Figure 3.5 : Décomposition de la conductivité optique de YBaCuO. D est un ajustement du modèle de Drude. Les bandes MIR sont calculées à partir du modèle de Lorentz (voir § 3.3.3) [Tanner1990].

L'approche Drude + MIB est basée sur des porteurs mobiles (Drude) et des modes localisés (MIB). Le terme de Drude explique le pic en conductivité à $\omega = 0$ et la dépendance linéaire de la résistivité à haute température persistant au-delà de 1000 K⁴. Le taux de diffusion des porteurs $1/\tau$ est considéré comme indépendant de ω , mais varie linéairement avec la température. Par conséquent, la résistivité varie linéairement avec la température et sa valeur correspond à $\rho = \epsilon_v \omega_{pD}^2 \tau$ où ω_{pD} est la fréquence plasma des porteurs de charge de type Drude [Uchida1996].

3.1.1.2 Modèle à une composante : Drude généralisé

Dans ce modèle, la fonction réponse du système jusqu'à 1eV est expliquée uniquement par des porteurs de charge libre dans un modèle d'électrons fortement corrélés. A basse fréquence, la conductivité est décrite par l'équation :

$$\sigma(\omega, T) = \epsilon_v \Omega_p^2 \frac{1}{\frac{1}{\tau}(\omega, T) - i\omega \frac{m^*}{m}(\omega, T)} \quad (3.1)$$

Dans le modèle de Drude généralisé, la masse effective m^* ($m^*/m = 1 + \lambda(\omega)$, λ constante de couplage électrons/phonons) et le temps de vie effectif $\tau(\omega)$ des quasi-particules varient en fonction de la fréquence [Puchkov1996]. Le taux de diffusion ($1/\tau$) augmente

⁴ Dans un métal ordinaire, la résistivité sature à haute température : critère de saturation de Mott. L'absence de saturation est une caractéristique de nombreux métaux fortement corrélés. Ce comportement inhabituel leur vaut la dénomination de « mauvais métaux » (Cf. §1.3.1).

rapidement avec ω , d'où le fort pic centré à fréquence nulle dans les spectres de conductivité et un large $1/\tau$ pour des fréquences supérieures expliquant l'épaule que l'approche deux composantes attribue à la bande MIR. Sur la figure 3.6, est représenté l'évolution du taux de diffusion pour une composition sous-dopée de Bi-2212 [Puchkov1996]. Ce taux devient linéaire pour des fréquences supérieures à 1000 cm^{-1} , au-delà de l'intervalle de fréquence des phonons. Au dessus de 3000 cm^{-1} , l'effet des bandes de transfert de charge se fait ressentir sur la valeur de $1/\tau(\omega)$. En abaissant la température, les courbes sont décalées vers le bas et le changement de la valeur de $1/\tau$ à une fréquence donnée est en accord avec les données de résistivité. Cette linéarité a été expliquée par Varma et al. par un modèle phénoménologique de liquide de Fermi marginal. Néanmoins pour ce modèle, il faut introduire une bande infrarouge moyenne pour prendre en compte l'augmentation de la conductivité observée vers 8000 cm^{-1} (1 eV) [Varma1989].

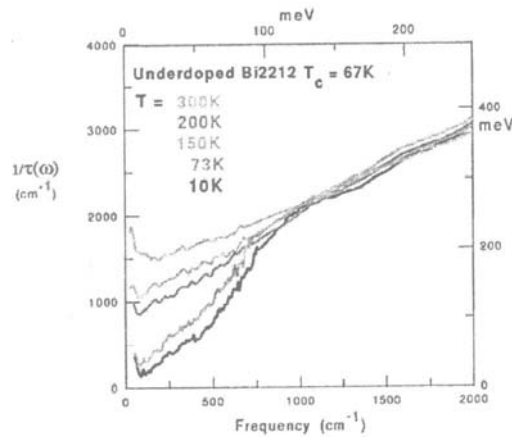


Figure 3.6 : Evolution du taux de diffusion des quasi-particules d'un échantillon de Bi-2212 sous-dopé avec un modèle de Drude généralisé [Puchkov1996].

Dans l'approche à deux composantes, la valeur de la fréquence plasma Ω_P est supérieure à ω_{pD} , introduite dans l'approche à une composante, car celle-ci ne prend en compte que les porteurs de charge libres de Drude.

3.1.2 Evolution de la réponse optique en fonction du dopage et de la température

3.1.2.1 Phase supraconductrice

Dans un supraconducteur conventionnel, en dessous de la température critique, la réflectivité vaut 100 % entre la fréquence nulle et 2Δ , l'énergie du gap supraconducteur. Dans le cas d'YBCO, la réflectivité augmente fortement en dessous de la fréquence de 500 cm^{-1} dans la phase supraconductrice. Cette augmentation est identifiée par quelques auteurs comme le gap supraconducteur [Orenstein1990] (figure 3.7). Mais cette valeur d'énergie n'évolue pas avec le dopage et dans la plupart des cuprates, il n'existe pas de relation entre température critique et le « onset » observé. D'autre part, la réflectivité devrait être égale à 1 jusqu'à 2Δ ce qui est rarement observé dans les SHTc.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

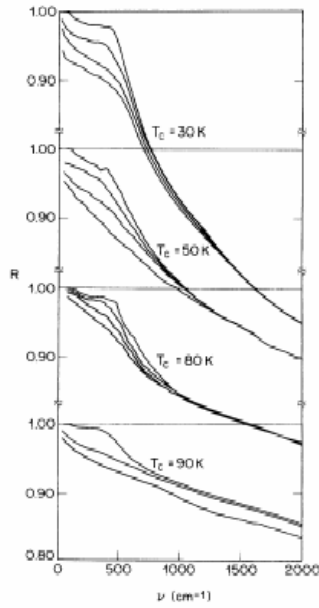


Figure 3.7 : Evolution de la réflectivité infrarouge des plans (ab) de YBaCuO. Les températures de mesures sont :
 $T_c = 30\text{K}$: 10, 100, 150 et 250K
 $T_c = 50\text{K}$: 10, 100, 150 et 250K
 $T_c = 80\text{K}$: 10, 40, 80 et 150K
 $T_c = 90\text{K}$: 20, 100 et 200K
 [Orenstein1990]

Les paires de Cooper présentes dans l'état supraconducteur peuvent se propager de façon cohérente⁵ entre les plans CuO_2 . Cela se traduit par une chute de réflectivité plasma pour des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} sur les spectres de réflectivité suivant l'axe c [Tamasaku1992; Uchida1996]. Cette chute de réflectivité plasma est à relier à la densité superfluide (condensation des porteurs dans l'état supraconducteur) et diminue lorsque la température augmente et se rapproche de T_c comme le montre la figure 3.8. En fait, la conductivité est si faible suivant l'axe c que le courant Josephson entre les plans conducteurs est observable. Soulignons que des travaux récents de Kim et al. [Kim2005], ont montré que la dynamique des charges suivant c est intrinsèquement cohérente. Le comportement incohérent observé est expliqué par le saut des porteurs libres à travers des barrières isolantes de quelques microns situées suivant l'axe c .

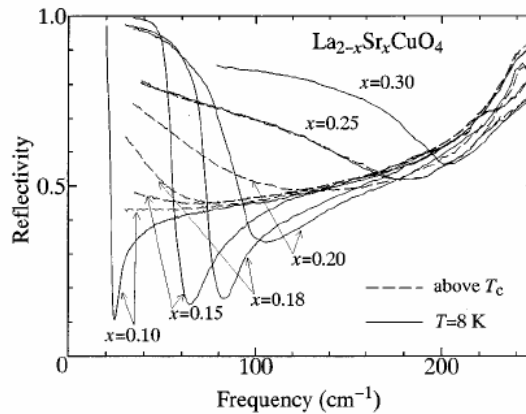


Figure 3.8 : Spectres de réflectivité suivant l'axe c de LSCO au dessus (courbes en pointillés) et en dessous (courbes en trait plein) de la température critique pour différentes concentrations en strontium. Pour $x = 0,25$ et $0,3$, les deux courbes n'ont pas de chute de réflectivité plasma à basses fréquences indiquant l'absence de la supraconductivité pour les composés sur-dopés [Uchida1996].

⁵ On parle de dynamique cohérente lorsque la conductivité à basse fréquence a une valeur non nulle, c'est à dire qu'un terme de Drude est introduit. Lorsque la conductivité tend vers zéro à fréquence nulle, on parle de dynamique incohérente.

3.1.2.2 Phase de pseudo-gap

Comme nous l'avons présenté au premier chapitre, de nombreuses anomalies ont été observées dans la partie sous-dopée du diagramme de phase par différentes techniques expérimentales. Le développement du pseudo-gap autour du niveau de Fermi s'accompagne d'une perte de densité d'états. Cela se traduit par une diminution à faible énergie des spectres des excitations des états électroniques et on s'attend à une diminution du poids spectral à faible fréquence. Mais, au contraire, pour les plans **ab** on observe une augmentation du poids spectral à basse fréquence avec la diminution de la température : ce comportement est typique des porteurs libres du système. En effet dans un métal classique, les porteurs libres du système forment un pic de Drude à fréquence nulle avec une largeur de $1/\tau$. Lorsque la température T s'abaisse, le temps de relaxation des quasi-particules τ augmente, la taux de diffusion $1/\tau$ diminue et le pic de Drude devient étroit. Par conséquent la conductivité optique augmente et le poids spectral augmente.

Le problème est que la détermination expérimentale de la conductivité à très faible énergie est très délicate à cause du bruit important des mesures dans cette gamme. Le choix de l'extrapolation à basse fréquence se révèle extrêmement important pour s'assurer des résultats. Par conséquent, dans les plans conducteurs, la phase de pseudo-gap n'est pas directement identifiée dans les spectres de conductivité optique. Pour l'observer, il faut définir le taux de diffusion (modèle de Drude généralisé, équation 3.1) et la masse effective en fonction de la fréquence et de la température [Startseva1999]. On s'aperçoit alors que le taux de diffusion présente une certaine diminution jusqu'à une certaine fréquence (qui varie suivant les composés) et cela pour des températures bien au delà de T_c jusqu'à $T < T^*$. Cette diminution du taux de diffusion est causée par l'ouverture du pseudo-gap dans la densité d'états. On parle alors de signature de phase de pseudo-gap car il n'existe pas de relation directe entre le taux de diffusion et la densité d'états au niveau de Fermi.

Suivant l'axe **c**, le pseudo-gap est mis en évidence directement sur les courbes de conductivité optique. La figure 3.9 montre l'évolution de la conductivité optique à basse fréquence. On y observe une baisse de la conductivité (diminution du poids spectral) pour $\omega < 0,1$ eV pour des températures bien supérieures à la température critique T_c [Uchida1996]. Homes et al. [Homes1993] ont montré que l'amplitude de cette diminution est superposable aux variations du « Knight shift » sur un échantillon de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ sous-dopé. L'amplitude de ce gap optique diminue en fonction du dopage et le pseudo-gap n'est plus observé dans les compositions sur-dopées. On vérifie que le pseudo-gap et le gap supraconducteur s'ouvrent à la même énergie, en accord avec les modèles de paires préformées présentées dans les modèles RVB et d'Emery et Kivelson (voir § 1.4).

Le fait que le pseudo-gap s'identifie directement sur les courbes de conductivité optique suivant l'axe **c**, et non pas dans les plans (**ab**) peut s'expliquer par la vitesse des porteurs à la surface de Fermi : v_k . Selon Ricardo Lobo [Lobo2005], la conductivité optique est pondérée par v_k qui est maximale dans les directions nodales et minimale dans les directions anti-nodales, où on observe l'effet du pseudo-gap.

En considérant que la conductivité optique suivant l'axe **c** reflète les directions anti-nodales, on observe directement l'effet du pseudo-gap par une diminution du poids spectral. Pour vérifier sa signature suivant les plans (**ab**), dans les directions nodales, il faut montrer une diminution du taux de diffusion $1/\tau$. Ce dernier diminue lorsque la densité d'états du système diminue, ce qui montre le développement du pseudo-gap.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

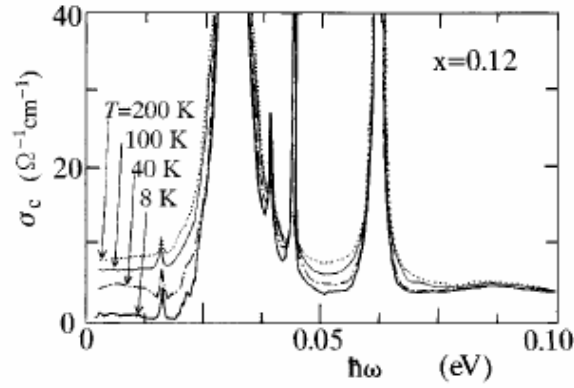


Figure 3.9 : Evolution de conductivité optique suivant l'axe c en fonction de la température dans le composé $\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$. La baisse de la conductivité optique en fonction de la température est associée au pseudo-gap [Uchida1996].

3.1.2.3 Stripes

Lucarelli et al. ont étudié l'évolution de la conductivité optique en fonction de la température sur le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ sur un large intervalle de dopage ($0 < x < 0,26$) [Lucarelli2003]. Ils ont obtenu dans les spectres de conductivité optique un pic à 30 cm^{-1} qu'ils ont associé à une signature d'un ordre de charge dynamique, les stripes. Toutefois, cette signature de stripes dynamiques par mesures de réflectivité demeure très controversée dans la communauté scientifique [Lucarelli_b2003; Tajima2003]. Ce pic peut être associé à une contribution (pollution) de l'axe c lors des mesures.

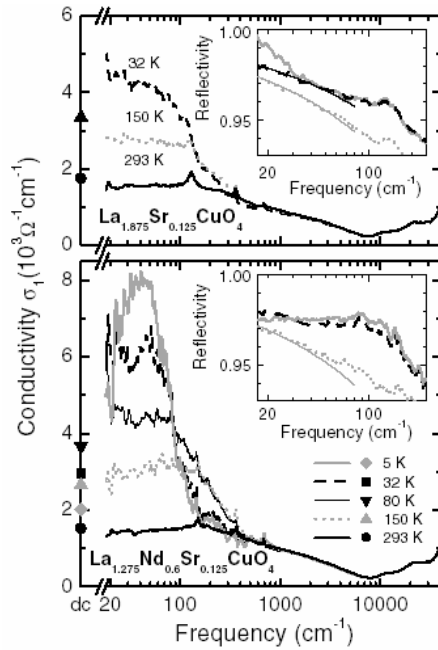


Figure 3.10 : Mesures de conductivité optique dans les composés $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,275}\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$. La présence de stripes statiques se traduit par un pic vers 50 cm^{-1} [Dumm2002].

Les travaux de Dumm et al. [Dumm2002] sur le composé $\text{La}_{1,275}\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ ⁶ ont montré la présence d'un pic à 50 cm^{-1} (figure 3.10). Ce dernier n'est pas observé sur le même

⁶ C'est dans le composé dopé au néodyme $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ que furent découverts expérimentalement les stripes statiques [Tranquada1995].

composé non dopé au néodyme $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$. La signature de stripes par spectroscopie infrarouge dans les cuprates reste largement débattue.

3.2 Spectroscopie de réflexion

La spectroscopie de réflexion est une technique particulièrement intéressante pour l'étude expérimentale des cuprates supraconducteurs. Lorsqu'un faisceau lumineux entre en interaction avec la matière, en fonction de son énergie, il induit des excitations dont l'étude donne des renseignements sur le comportement microscopique de la matière.

La réponse d'un matériau polaire (comme le sont les cuprates) à un champ électromagnétique dans une géométrie de réflexion comporte essentiellement quatre types d'excitations, plus ou moins couplées entre elles :

1. Les phonons, ou vibrations du réseau cristallin. Les phonons actifs en infrarouge se situent entre 100 cm^{-1} et 800 cm^{-1} (infrarouge lointain et moyen).
2. Le plasmon, réponse des charges libres du conducteur. Il est caractérisé par une fréquence où la réflectivité chute brutalement : fréquence plasma Ω_p . Dans les métaux où la concentration des porteurs est élevée, $\Omega_p \sim 10^5\text{ cm}^{-1}$ alors que dans les cuprates elle est d'un ordre de grandeur inférieure à cause d'une densité de porteurs plus faible.
3. Le gap supraconducteur. Comme nous l'avons présenté au premier chapitre, la formation de paires de Cooper entraîne la création d'une bande interdite aux électrons non appariés au bord de la surface de Fermi. Un gap supraconducteur compris entre 200 et 300 cm^{-1} a été mis en évidence par des mesures effectuées en spectroscopie tunnel et photoémission [Randeria1997; Renner1998], il devrait donc être observable dans le lointain infrarouge, à moins qu'il se situe dans des régions non observables en infrarouge⁷.
4. Les bandes d'infrarouges moyen. Il s'agit des excitations qui ne peuvent pas être reliées aux phonons, plasmon et gap supraconducteur. Comme leur nom l'indique, elles se situent dans l'infrarouge moyen et peuvent être liées au piégeage des porteurs de charge par le réseau cristallin, les polarons.

La spectroscopie infrarouge recouvre une gamme d'énergie comprise entre 1 meV (environ 10 cm^{-1}) et 3 eV ($\sim 24000\text{ cm}^{-1}$). Elle se décompose entre le lointain infrarouge (Far infrared FIR : $10 < \omega < 400\text{ cm}^{-1}$), le moyen infrarouge (Middle infrared MIR : $400 < \omega < 8000\text{ cm}^{-1}$) et le proche infrarouge (Near infrared NIR : $8000 < \omega < 20000\text{ cm}^{-1}$). Dans cette thèse, l'unité d'énergie choisie est le nombre d'onde en cm^{-1} . L'annexe A présente le spectre électromagnétique et les conversions entre les différentes unités employées en spectroscopie.

3.2.1 Interaction lumière-matière

Nous allons traiter ici de l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière. Après avoir introduit les équations de Maxwell et les grandeurs physiques associées aux solides, nous décrirons la propagation et la dispersion de la lumière dans un milieu. Le modèle phénoménologique utilisé dans ce travail sera ensuite présenté.

⁷ Un gap de symétrie d dans les directions nodales (k_x, k_y) dans l'espace des k , n'est pas observable en infrarouge où les mesures s'effectuent à $k = 0$.

3.2.1.1 Equations de Maxwell

L'ensemble des phénomènes électromagnétiques est gouverné par les équations de Maxwell qui s'écrivent dans leur forme locale :

$$\text{div } \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\text{div } \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_l \quad (3.4)$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j}_l + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.5)$$

B : le champ magnétique de l'onde se propageant dans le milieu,

E : le champ électrique de l'onde se propageant dans le milieu,

D : le vecteur déplacement électrique,

H : l'excitation magnétique,

ρ_l : la densité volumique de charges libres,

j_l : la densité volumique de courant dû aux charges libres.

3.2.1.2 Relations dans un milieu linéaire, isotrope et homogène

Les propriétés spécifiques d'un matériau sont données par des relations qui relient la polarisation **P** (moment dipolaire par unité de volume) et l'aimantation **M** (moment magnétique par unité de volume) du matériau aux différentes valeurs introduites dans les équations de Maxwell :

$$\vec{D} = \epsilon_v \epsilon \vec{E} = \epsilon_v (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_v \vec{E} + \vec{P} \quad (3.6)$$

$$\vec{B} = \mu_v \mu \vec{H} = \mu_v (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_v \vec{H} + \vec{M} \quad (3.7)$$

$$\vec{j}_l = \sigma \cdot \vec{E} \quad (3.8)$$

χ_e : susceptibilité électrique

χ_m : susceptibilité magnétique

$\epsilon_v = 10^{-9}/(36\pi)$ la constante diélectrique du vide

$\mu_v = 4\pi 10^{-7}$ la perméabilité du vide

N.B. : $c = 1/\sqrt{\epsilon_v \mu_v}$

La susceptibilité magnétique χ_m est d'environ cinq ordres de grandeurs plus faible que la susceptibilité électrique χ_e . Lorsque l'onde électromagnétique passe à travers le milieu, les propriétés magnétiques peuvent être négligées. Nous considérerons donc que $\mu = 1$.

3.2.1.3 Propagation des ondes électromagnétiques

Lorsqu'un champ électromagnétique est présent dans un milieu, il induit des dipôles électriques, des moments magnétiques, des charges polarisées et des courants. Nous ne nous intéresserons ici qu'à la réponse électrique du matériau.

Les dernières équations sont écrites dans le cadre des approximations locales et linéaires. L'approximation locale considère les longueurs d'onde supérieures à la distance interatomique et au libre parcours moyen λ des électrons libres, ainsi on considère la valeur moyenne spatiale du champ électromagnétique. L'approximation linéaire réside sur le fait

que la réponse du système est proportionnelle à la perturbation engendrée par l'onde électromagnétique, considérée comme faible.

Soit la relation
$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} \quad (3.9)$$

appliqué avec $\vec{A} = \vec{E}$

En utilisant l'équation (3.3), on peut écrire :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = \vec{\nabla} \wedge \left(-\frac{\partial \mu_v \vec{H}}{\partial t} \right) \quad (3.10)$$

or

$$\vec{\nabla} \wedge \left(-\frac{\partial \mu_v \vec{H}}{\partial t} \right) = -\mu_v \left(\frac{\partial (\vec{\nabla} \wedge \vec{H})}{\partial t} \right) = \mu_v \left(\frac{\partial \left(\vec{j}_l + \epsilon_v \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)}{\partial t} \right) \quad (3.11)$$

en introduisant l'équation (3.8) :

$$\vec{\nabla} \wedge \left(-\frac{\partial \mu_v \vec{H}}{\partial t} \right) = -\mu_v \left(\frac{\partial \left(\sigma \vec{E} + \epsilon_v \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)}{\partial t} \right) \quad (3.12)$$

et donc :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = -\frac{\partial (\mu_v \sigma \vec{E})}{\partial t} - \frac{\partial^2 (\mu_v \epsilon_v \epsilon \vec{E})}{\partial t^2} \quad (3.13)$$

Dans cette équation, l'expression $\sigma \vec{E}$ traduit la dissipation. En considérant un milieu non chargé ($\rho_l = 0$) et les équations (3.4) et (3.6), on peut écrire :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_v \epsilon \vec{E}) = 0 \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.14)$$

En reprenant l'équation (3.9) :

$$\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad \text{d'où : } \nabla^2 \vec{E} = \frac{\partial^2 (\mu_v \epsilon_v \epsilon \vec{E})}{\partial t^2} + \frac{\partial (\mu_v \epsilon_v \sigma \vec{E})}{\partial t} \quad (3.15)$$

En considérant le vide et en l'absence de courant et de charges, alors :

1) $j_l = 0$ donc la conductivité est nulle (pas de dissipation) : $\sigma = 0$

2) $D = \epsilon_v \epsilon \cdot E$ et $B = \mu_v \cdot H$, donc l'équation (3.4) devient $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$

3) L'équation (3.5) devient : $\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_v \epsilon_v \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ (3.16)

En combinant (3.16) et (3.3), on obtient : $\nabla^2 \vec{E} = \mu_v \epsilon_v \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ (3.17)

Une solution possible de cette équation est le champ électrique \vec{E} suivant :

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})) \quad (3.18)$$

avec \vec{q} le vecteur d'onde et ω la pulsation.

On peut écrire alors l'équation (3.15) comme :

$$\nabla^2 \vec{E} + \omega^2 \mu_v \epsilon_v \vec{E} - i\omega \mu_v \sigma \vec{E} = \nabla^2 \vec{E} + \omega^2 \mu_v \epsilon_v \left(\epsilon - i \frac{\sigma}{\epsilon_v \omega} \right) \vec{E} = 0 \quad (3.19)$$

En comparant avec l'équation (3.17), on définit la fonction diélectrique complexe par :

$$\boxed{\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) = 1 + i \frac{\tilde{\sigma}(\omega)}{\epsilon_v \omega}} \quad (3.20)$$

Cette fonction diélectrique complexe résume la réponse optique de toutes les charges (libres et liées) du système.

3.2.2 Grandeurs optiques

Pour caractériser le matériau, de nombreuses grandeurs sont utilisées. Le choix de la grandeur utilisée se fait en fonction des propriétés physiques du matériau. Ainsi, pour un matériau diélectrique, le choix s'orientera vers la fonction diélectrique alors que pour un conducteur, on s'intéressera d'avantage à la conductivité optique.

$$\text{La fonction diélectrique} \quad \tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.21)$$

$$\text{La conductivité optique} \quad \tilde{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.22)$$

en comparant avec l'équation (3.20), la partie réelle et imaginaire de la conductivité s'écrivent :

$$\begin{cases} \sigma'(\omega) = \epsilon_v \omega \epsilon''(\omega) \\ \sigma''(\omega) = \epsilon_v \omega (1 - \epsilon'(\omega)) \end{cases} \quad (3.23)$$

$$\text{L'indice de réfraction} \quad \tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (3.24)$$

$n(\omega)$: l'indice de réfraction réel

$\kappa(\omega)$: le coefficient d'extinction

L'indice de réfraction est relié à la fonction diélectrique par la relation :
 $\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)}$.

Le coefficient d'absorption : $k = 4\pi\kappa\omega$

Le coefficient de réflexion (réflectivité) :

$$R(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2 = |r(\omega) \exp(-i\theta(\omega))|^2 = |r(\omega)|^2 \quad (3.25)$$

Ici $I(\omega)$ est l'intensité du rayonnement réfléchi et $I_0(\omega)$ l'intensité du rayonnement incident. $|r(\omega)|^2$ représente l'amplitude de l'onde réfléchie à la surface de l'élément et $\theta(\omega)$ est le changement de phase de l'onde réfléchie.

Il suffit de connaître l'une des grandeurs $\tilde{n}(\omega)$, $\tilde{\epsilon}(\omega)$, $\tilde{\sigma}(\omega)$ ou $r(\omega)$ pour pouvoir déterminer l'ensemble des autres grandeurs.

Pour des mesures de réflectivité, les spectres obtenus renvoient à une grandeur réelle. Or, les grandeurs optiques sont complexes. Pour remonter aux grandeurs complexes, deux méthodes sont employées : les relations de Kramers-Krönig et / ou l'ajustement du spectre de réflectivité.

3.2.3 Phonons actifs en infrarouge

La technique de spectroscopie infrarouge est basée sur la diffusion élastique de la lumière par un matériau. L'interaction élastique d'un rayonnement électromagnétique avec les phonons s'effectue selon un couplage du champ électrique avec les variations des moments dipolaires dues au mouvement relatif des atomes. Pour qu'un phonon soit actif en infrarouge, il faut que :

i) il existe un moment dipolaire. Le système doit posséder des charges électriques différentes. Un matériau monoatomique ne donne pas de réponse infrarouge au premier ordre.

ii) le moment dipolaire varie en fonction du temps. Autrement dit, les modes de vibration atomique qui entretiennent leur symétrie dans le temps ne sont pas actifs en infrarouge.

iii) au moins une composante de la variation temporelle du moment dipolaire soit parallèle au champ électrique du rayonnement incident. Seuls les modes transverses sont donc optiquement actifs en infrarouge. Certains modes longitudinaux peuvent donner une réponse dans l'infrarouge (§ 3.3.3), mais ceux ci sont toujours associés aux modes transversaux correspondants.

3.2.4 Transformation de Kramers-Krönig

Nous avons vu que la fonction complexe de la réflectivité dépend de la phase θ du coefficient de réflexion complexe $re^{-i\theta}$. Les relations de Kramers-Krönig permettent de relier les parties réelles et imaginaires d'une fonction complexe [Kramers1927; Kronig1926].

$$r = \sqrt{R}.e^{i\theta} \quad (3.26)$$

On définit

$$f = \ln r = 1/2 \ln(R) + i\theta \quad (3.27)$$

Les parties réelles et imaginaires sont :

$$f' = 1/2 \ln(R) \quad (3.28)$$

$$f'' = \theta \quad (3.29)$$

A partir des relations de Kramers-Krönig, on en déduit que :

$$f'' = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{f'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (3.30)$$

Alors R et θ sont reliés par :

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (3.31)$$

Cette dernière relation suppose la connaissance du spectre de réflectivité dans les limites $\omega \rightarrow \infty$ et $\omega \rightarrow 0$. Ces conditions ne peuvent être satisfaites expérimentalement, il

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

faut donc extrapoler à basse fréquence et à haute fréquence. La transformation par Kramers-Krönig est bien adaptée pour les isolants où la courbe mesurée de réflectivité est plate à haute et basse fréquence et, par conséquent, facilement extrapolable. Au contraire, dans les milieux conducteurs, l'extrapolation est plus délicate et peut entraîner une erreur sur la détermination des grandeurs optiques, comme le montre la figure 3.11.

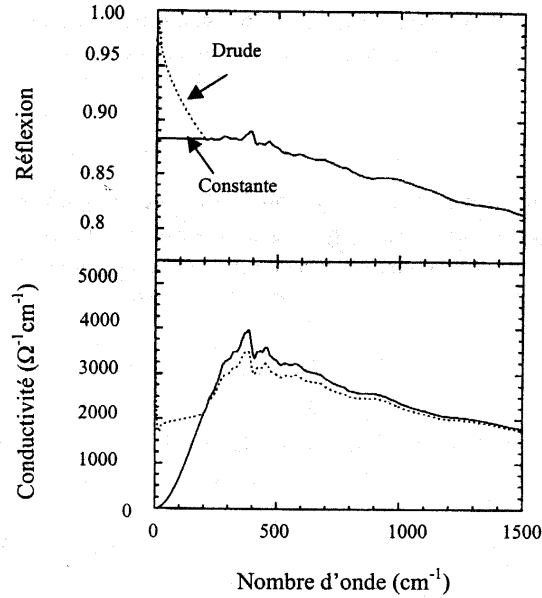


Figure 3.11 : Courbes de réflexion et conductivité optique mesurées entre 500 et 1500 cm^{-1} sur YBaCuO (E // **ab**) avec deux extrapolations différentes à basse fréquence en considérant le modèle de Drude et une constante. La conductivité optique est abaissée en considérant la constante [Lobo1996].

Après avoir déterminé la partie imaginaire associée à la réflectivité, on peut déterminer les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction :

$$n = \frac{1-R}{1-2\sqrt{R}\cos(\theta)+R} \quad (3.32)$$

$$\kappa = \frac{2\sqrt{R}\sin(\theta)}{1-2\sqrt{R}\cos(\theta)+R} \quad (3.33)$$

Par suite, on détermine la fonction diélectrique du système $\epsilon(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$.

3.3 Modèle de la fonction diélectrique

Dans ce paragraphe, nous allons montrer qu'il est possible de décrire phénoménologiquement la fonction diélectrique à partir de différents modèles. En ajustant les paramètres qui interviennent dans ces modèles, on ajuste le spectre de réflectivité obtenu.

3.3.1 La fonction diélectrique

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Comme nous l'avons montré au § 3.2.1.3 la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ représente la fonction réponse du système. Dans le vide, ϵ_v vaut $10^{-9}/(36\pi)$. Cette valeur change en fonction des interactions présentes dans le système. La figure 3.12 représente la constante diélectrique en fonction de la fréquence dans le cas d'un matériau isolant. A $\omega = 0$, $\epsilon(\omega = 0) = \epsilon_0$ est la constante diélectrique statique et aux très hautes pulsations ϵ vaut 1, il n'y a plus d'interaction avec le rayonnement.

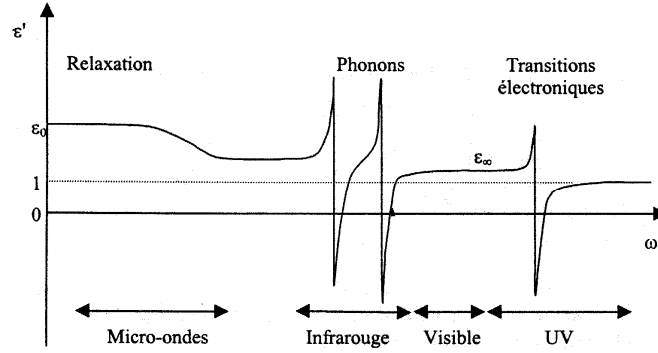


Figure 3.12 : Représentation schématique de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon'(\omega)$ relative dans un milieu isolant.

Dans le cas de métaux, le plasmon intervient et la fonction diélectrique devient négative à basses fréquences comme le montre la figure 3.13.

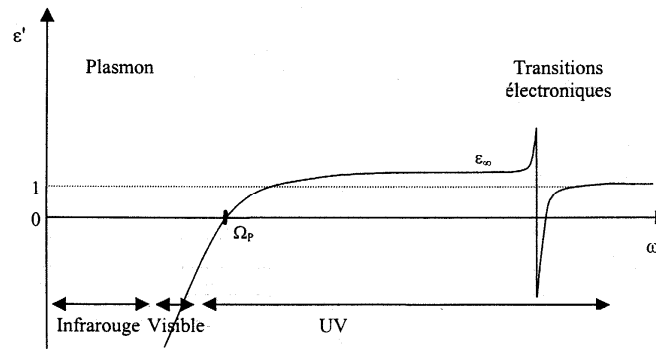


Figure 3.13 : Représentation schématique de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon'(\omega)$ relative dans un milieu conducteur. En dessous de Ω_p , $\epsilon'(\omega)$ est négative.

La fonction diélectrique définit la somme des susceptibilités en présence :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi_{elec.} + \chi_{ion.} + \chi_{plas.} + \dots \quad (3.34)$$

avec $\chi_{elec.}$: la susceptibilité électronique correspondant aux vibrations inter-atomiques. Ces vibrations interviennent dans l'ultraviolet.

$\chi_{ion.}$: la susceptibilité ionique représente les mouvements inter-atomiques.

$\chi_{plas.}$: la susceptibilité plasma (ou de Drude) rend compte des mouvements du gaz d'électrons (plasma).

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

Lors d'une étude infrarouge, la susceptibilité électronique apparaît sous la forme d'une constante, et on peut exprimer la fonction diélectrique par :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = (1 + \chi_{\text{elec}}) \left(1 + \frac{\chi_{\text{ion.}} + \chi_{\text{plas.}} + \dots}{1 + \chi_{\text{elec}}} \right) \quad (3.35)$$

En appelant le terme $(1 + \chi_{\text{elec}}) = \epsilon_{\infty}$, on peut écrire que :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\chi_{\text{ion.}} + \chi_{\text{plas.}} + \dots}{\epsilon_{\infty}} \right) \quad (3.36)$$

En fait, étudier un matériau dans le domaine de l'infrarouge revient à renormaliser notre réponse non pas par rapport au vide (ϵ_v) mais par rapport au matériau avec une constante diélectrique ($\epsilon_v \epsilon_{\infty}$).

3.3.2 Modèle de Drude – Susceptibilité Plasma

Le modèle de Drude est basé sur l'électron libre ; c'est à dire un électron sans aucune interaction ni avec le réseau cristallin, ni avec les autres électrons. Ici, nous allons considéré des électrons « presque » libres ; nous allons prendre en compte les collisions en introduisant un terme d'amortissement γ dans l'équation du mouvement. Autrement dit, l'électron a un temps de vie ($\tau = 1/\gamma$) fini.

L'équation du mouvement que décrit l'électron de masse effective m_e^* avec apparition d'un champ dépolarisant E et un amortissement γ est :

$$m_e^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e^* \gamma \frac{dx}{dt} = -eE \quad (3.37)$$

En imposant une solution de la forme $\tilde{x} = \tilde{x}_0 \exp(-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}))$, on peut écrire :

$$\tilde{x} = \frac{e\tilde{E}}{m_e^* \omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.38)$$

Le moment dipolaire induit vaut $\tilde{\mu} = -e\tilde{x}$

Si n_e est la densité d'électron libres dans le métal, alors la polarisation vaut :

$$\tilde{P} = -n_e e \tilde{x} = \frac{-n_e e^2 \tilde{E}}{m_e^* \omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.39)$$

De là, on en déduit la susceptibilité du gaz d'électrons (susceptibilité plasma) :

$$\chi_{\text{plas.}} = \frac{\tilde{P}}{\epsilon_v \tilde{E}} = \frac{-n_e e^2}{\epsilon_v m_e^* \omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.40)$$

La solution de la fonction diélectrique vaut en considérant la susceptibilité ionique dans la constante ϵ_∞ :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\chi_{\text{plas.}}}{\epsilon_\infty} \right) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{n_e e^2}{\epsilon_v \epsilon_\infty m^* \omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (3.41)$$

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (3.42)$$

Avec Ω_p la fréquence plasma :

$$\boxed{\Omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_v \epsilon_\infty m^*}} \quad (3.43)$$

Dans le cas d'un métal où les collisions seraient considérées comme négligeables ($\gamma=0$), la fréquence plasma définit la limite où l'onde électromagnétique ne se propage pas dans le matériau ($\omega < \Omega_p$; $\epsilon(\omega) < 0$; $R \approx 1$) de la zone où la réflectivité est nulle ($\omega > \Omega_p$; $\epsilon(\omega) > 0$; $R \approx 0$).

3.3.3 Modèle de Lorentz – Susceptibilité ionique

Le modèle de Lorentz décrit phénoménologiquement l'interaction des vibrations du réseau et du champ électrique de l'onde électromagnétique. En considérant le cas de deux atomes de masse réduite m^* , reliés par une constante de force K et en vibration forcée par le couplage du moment dipolaire avec le champ électrique, l'équation du mouvement est :

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + m^* \gamma \frac{dx}{dt} + Kx = -e_T E \quad (3.44)$$

e_T est la charge effective transverse. Seuls les modes de vibrations transverses à la propagation du champ électromagnétique se couplent avec le champ électrique.

Comme déjà vu dans le modèle de Drude, la solution de l'équation peut s'écrire sous la forme d'une onde harmonique et :

$$\tilde{x} = \frac{-e_T \tilde{E}}{m^*(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO}\omega)} \quad (3.45)$$

La susceptibilité ionique vaut :

$$\chi_{\text{ion.}} = \frac{\tilde{P}_{\text{ion.}}}{\epsilon_v \tilde{E}} = \frac{N}{V} \frac{e_T^2}{\epsilon_v m^*(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO}\omega)} \quad (3.46)$$

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

La contribution ionique de la fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi_{\text{ion.}} = 1 + \frac{N}{V} \frac{e_T^2}{\epsilon_V m^* (\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TO}\omega)} \quad (3.47)$$

Pour plusieurs oscillateurs :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{N_j}{V} \frac{e_{Tj}^2}{\epsilon_V m_j^* (\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega)} \quad (3.48)$$

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TOj}^2}{(\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega)} \quad (3.49)$$

où la force d'oscillateur j vaut :

$$\Delta\epsilon_j = \frac{e_{Tj}^2 N_j}{V \epsilon_V m_j^* \Omega_{TOj}^2}$$

Dans un milieu isolant ($\chi_{\text{plas.}} = 0$) où l'on néglige les contributions de fréquences inférieures à l'infrarouge, la fonction diélectrique s'écrit alors :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TOj}^2}{(\Omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega)} \quad (3.50)$$

Il s'agit du modèle à trois paramètres de la fonction diélectrique proposé par Born et Huang [Born1954]. Sans amortissement, on vérifie que les fréquences transverses Ω_{TOj} sont les pôles de la fonction diélectrique.

Dans un système électriquement neutre, l'équation de Maxwell $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_V \vec{E}) = 0$ a deux solutions, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \vec{q} \cdot \vec{E} = 0$, qui correspond aux ondes transverses ($\vec{E} \perp \vec{q}$) ; et $\epsilon = 0$ qui correspond aux ondes longitudinales. A chacune des fréquences transverses Ω_{TOj} correspond une fréquence longitudinale Ω_{LOj} vérifiant $\epsilon(\Omega_{LOj}) = 0$, tel que :

$$\epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{TOj}^2}{(\Omega_{TOj}^2 - \Omega_{LOj}^2)} = 0 \quad (3.51)$$

Entre les deux fréquences Ω_{TOj} et Ω_{LOj} , la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle (cas non amorti $\gamma = 0$) : l'onde électromagnétique ne se propage pas, elle est évanescence et $R \approx 1$. La figure 3.14 représente quelques fonctions optiques obtenues à partir du modèle de Lorentz.

A partir de l'équation 3.42, on montre que la fonction diélectrique s'annule pour $\omega = \omega_P$ dans le cas d'un amortissement nul ($\gamma_P = 0$). Dans le modèle de Drude, l'interaction onde électromagnétique / électrons correspond à un oscillateur avec une fréquence optique transverse nulle et une fréquence longitudinale égale à la fréquence plasma.

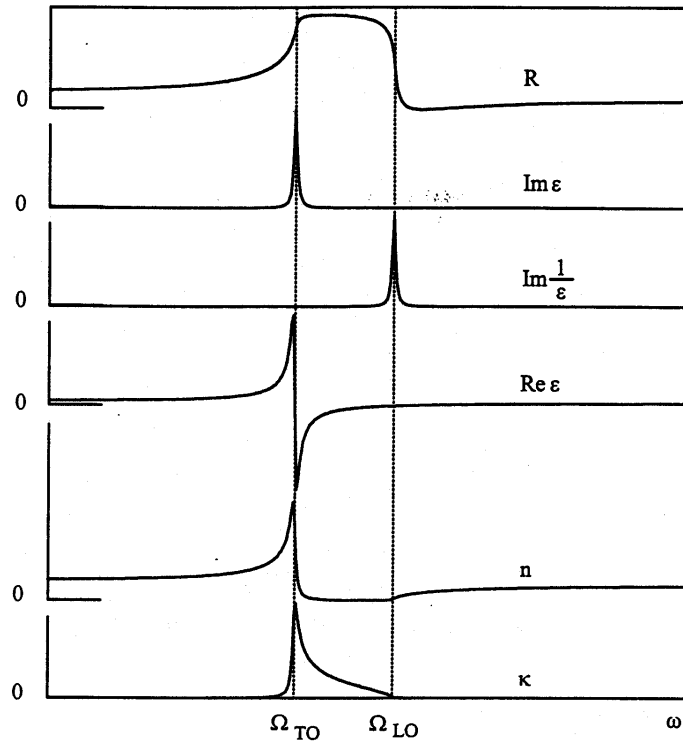


Figure 3.14 : Quelques fonctions déduites du modèle de Lorentz. Dans cet exemple, l'amortissement vaut 10% [Lobo1996].

3.3.4 Fonction diélectrique complète

Les oxydes conducteurs, dont les oxydes supraconducteurs, ne peuvent être décrits uniquement par le modèle de Drude. La fonction diélectrique complète que l'on utilise pour ajuster les données optiques est composée du terme de Drude auquel on ajoute des oscillateurs de Lorentz :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} \quad (3.52)$$

Le troisième terme n'exprime pas seulement que des phonons, voilà pourquoi les indices TO ont été supprimés. Ce terme rend compte également des contributions des bandes d'infrarouge moyen et des excitations de transfert de charge intervenant dans la région moyen infrarouge et proche infrarouge ($\omega > 0,1$ eV). La partie basse fréquence des spectres est bien ajustée par la contribution de Drude. Si la mesure se faisait de $[0; \infty]$, ϵ_∞ serait égal à 1. Puisque la mesure se fait dans un intervalle de fréquence fini, la valeur de ϵ_∞ prend en compte également les autres excitations qui interviennent en dehors de la gamme spectrale mesurée.

3.4 Résultats expérimentaux

Dans ce travail, nous nous proposons d'analyser le diagramme de phase (T, dopage) de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ à partir de mesures de réflectivité infrarouge.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'évolution en température des spectres

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

optiques de deux compositions avec $x = 0,08$ et $x = 0,15$. Nous avons examiné les deux directions cristallographiques : plans **ab** conducteurs et axe **c** semi-conducteur. La comparaison de ces monocristaux est intéressante car l'échantillon $x = 0,08$ se situe dans la région sous-dopée du diagramme de phase alors que l'échantillon $x = 0,15$ correspond à l'optimum dopé (Cf. figure 3.1). La présence de la phase du pseudo-gap devrait être observable dans l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, l'existence de cette phase est discutée. La phase supraconductrice sera également abordée. Enfin, nous discuterons également de la présence de stripes dans ces composés.

Nous commencerons ce paragraphe par une présentation des échantillons étudiés. Ensuite nous montrerons les spectres de réflectivité obtenus. Après les avoir commentés, nous les ajusterons afin d'obtenir les extrapolations nécessaires à la détermination de la conductivité optique. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux phases présentes.

Les mesures de réflectivité sur les échantillons de LSCO synthétisés par la technique de fusion de zone sont difficiles et longues. Ces échantillons se présentent sous forme d'un cylindre dont l'épaisseur correspondrait aux plans **ab** ($h \sim 2\text{mm}$) et le rayon à l'axe **c** ($r \sim 3\text{mm}$).

Pour bien mesurer la réflectivité des plans **ab** et de l'axe **c**, la base des cylindres doit être strictement parallèle à l'axe **c** et perpendiculaire aux plans **ab**. Cela exige une extrême rigueur : (i) de la découpe de l'échantillon du barreau cristallisé (ii) du polissage (iii) de la pose sur le porte-échantillon et (iv) la présence d'un polariseur (qui affaiblit l'amplitude du rayonnement). Si une de ces conditions n'est pas respectée, il y a alors pollution (contribution des différents axes) lors des mesures. Dans notre cas, nous avons suivi le protocole proposé au paragraphe 2.2.1.4 pour obtenir des mesures précises.

A titre de comparaison, ce problème de pollution ne se pose pas pour les monocristaux de BSCCO. En effet, ces derniers se clivent suivant les plans **ab**. Soulignons toutefois qu'une autre difficulté apparaît pour cette famille de cuprates : la petite surface des échantillons ($\sim 2 \times 2 \text{ mm}^2$).

3.4.1 Échantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ étudiés

3.4.1.1 Croissance cristalline

Les échantillons ici étudiés sont des monocristaux élaborés par Christophe Marin et son équipe au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble [Marin1999]. Ces monocristaux ont été synthétisés à partir de la technique dite de fusion de zone flottante (travelling solvent floating zone TSFZ). Cette technique est celle expliquée plus en détails au chapitre 5 de cette thèse, pour la synthèse des monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Comme nous l'avons déjà expliqué au § 2.2.1.4, les échantillons doivent être homogènes, mono-phasés et mono-domaines. Pour ces raisons les monocristaux sont préférés aux céramiques en spectroscopie. Il faut cependant les caractériser pour confirmer leur qualité. Nos monocristaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, diffraction Laué, analyses MEB et EDS. Des mesures de susceptibilité et de transport ont également été effectuées.

3.4.2.2 Caractérisations

Les diagrammes RX obtenus sur les échantillons [Marin1999] ont montré que i) les cristaux étaient monophasés ; ii) la structure de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ était orthorhombique à

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

l'ambiante avec pour paramètre de maille (a,b,c) = (5,353; 5,370; 13,208) Å et iii) que $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ à 300 K était quadratique avec pour paramètre de maille (a = b,c) = (5,345; 13,226) Å . Ces résultats sont en accord avec le graphe 2.4 d'évolution des paramètres en fonction du taux de strontium et les travaux de Cava et al. [Cava1987].

Les analyses MEB n'ont pas montré de différence de phase et ont confirmé le caractère monophasé des monocristaux. Les analyses EDS effectuées sur les échantillons ont permis de déterminer les compositions suivantes :

$$\begin{aligned} & \text{La}_{1,940(\pm 0,007)}\text{Sr}_{0,072(\pm 0,005)}\text{Cu}_{0,98(\pm 0,01)}\text{O}_x \text{ pour } \text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4. \\ \text{et} & \text{La}_{1,867(\pm 0,012)}\text{Sr}_{0,151(\pm 0,007)}\text{Cu}_{0,981(\pm 0,008)}\text{O}_x \text{ pour } \text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4. \end{aligned}$$

L'incertitude est très faible et les résultats sont reproductibles sur l'ensemble de la surface ce qui confirme de nouveau la bonne homogénéité de ces monocristaux.

Des mesures de susceptibilités et de transport ont permis de déterminer les températures critiques de nos échantillons. Les monocristaux étudiés au cours de cette thèse sont bruts de synthèse et non-recuits.

Les courbes d'aimantations sont présentées sur la figure 3.15 et les courbes de résistivité sont présentées sur la figure 3.16. Les mesures de transport sont comparables avec des valeurs déjà obtenues [Nakamura1993].

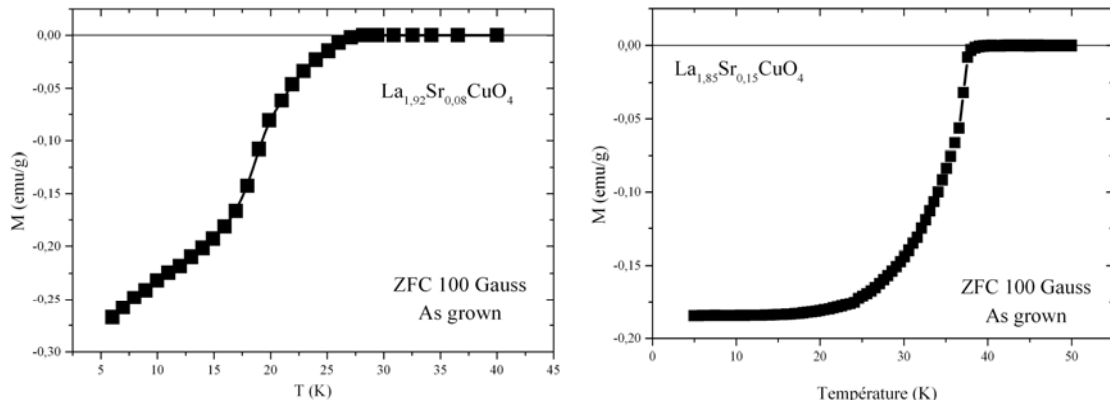


Figure 3.15 (Droite) : Mesures de susceptibilité du monocristal $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$.
(Gauche) : Mesures d'aimantation du monocristal $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ [Marin1999].

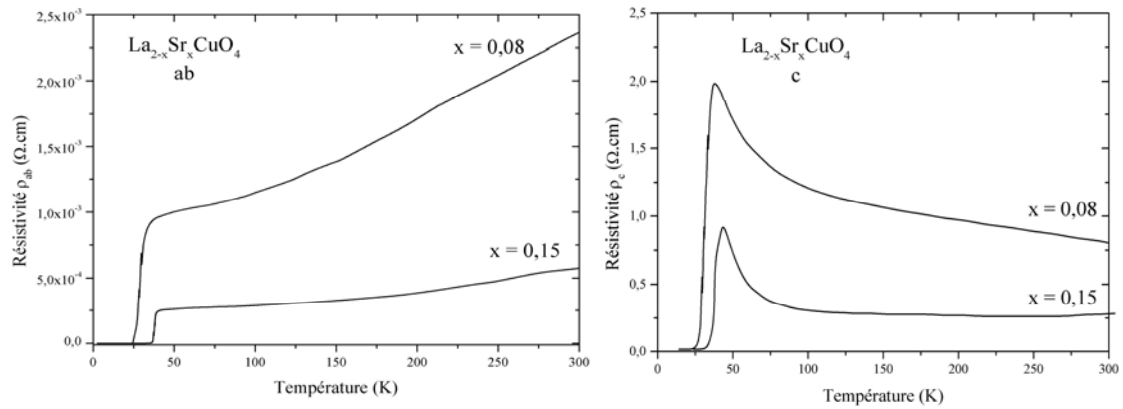


Figure 3.16 : Mesures de résistivité effectuées sur les monocristaux non-recuits parallèlement et perpendiculairement aux plans supraconducteurs [Marin1999].

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Le tableau 3.17 résume l'ensemble des températures de transition supraconductrices. Nous avons déterminé les températures critiques «onset» pour les mesures d'aimantation et les températures de demi-transition pour les mesures de résistivité.

	T_{conset} (Aimantation)	$T_{\text{c } 1/2\text{transition}}$ (Résistivité ρ_{ab}) / ΔT_{c}	$T_{\text{c } 1/2\text{transition}}$ (Résistivité ρ_{c}) / ΔT_{c}
$\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$	26 K	27 K / 5 K	28 K / 10 K
$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	36 K	38 K \pm 4 K	38 K \pm 4 K

Tableau 3.17 : Récapitulatif des températures de transition supraconductrice et des largeurs à mi-transition déduites des mesures de résistivité et d'aimantation.

Le fait que les températures critiques déterminées concordent entre mesures d'aimantation et mesures de résistivité montre que les échantillons sont homogènes. Voilà pourquoi, nous n'avons pas procédé à des recuits préalables avant l'étude physique.

3.4.2 Spectres de réflectivité

Les figures 3.18 et 3.19 présentent les mesures de réflectivité obtenues sur les échantillons $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. La partie supérieure des figures représente la réflectivité des plans conducteurs **ab** et la partie inférieure, la réflectivité suivant l'axe **c**.

L'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ a été le premier étudié, il a été directement fixé sur la canne porte-échantillon et mesuré avec une taille de faisceau de 3 mm. L'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ a été fixée sur un cône (Cf. § 2.2.1.4) avec une taille de faisceau de 12 mm. Il en résulte que les mesures du premier échantillon ont été plus longues que pour le second. C'est pourquoi, l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ a été étudié entre $60 < \omega < 8000 \text{ cm}^{-1}$ (régions FIR et MIR) et l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ a été mesuré sur une plus large gamme $60 < \omega < 13000 \text{ cm}^{-1}$ (régions FIR, MIR et NIR).

Les courbes sont tracées avec une échelle logarithmique en fréquence, sur l'ensemble de l'intervalle examiné. En insert, le comportement à basse fréquence est représenté en échelle linéaire en fonction de la température. Les phonons optiques y sont indiqués.

En dessous de $\omega < 400 \text{ cm}^{-1}$, la faible intensité des mesures est expliquée par la plus faible détection du rayonnement liée à la gamme FIR (Cf. 2.2.1.4)

La réflectivité augmente lorsque la température diminue pour les deux échantillons avec une différence plus marquée pour l'échantillon $x = 0,08$ quelque soit la direction. On vérifie que l'axe **c** est semi-conducteur et que les plans **ab** sont conducteurs avec un comportement de type Drude à basse fréquence. L'allure de nos spectres de réflectivité est comparable avec ceux déjà obtenus [Kim2005; Startseva1999; Tajima2005; Takenaka2002].

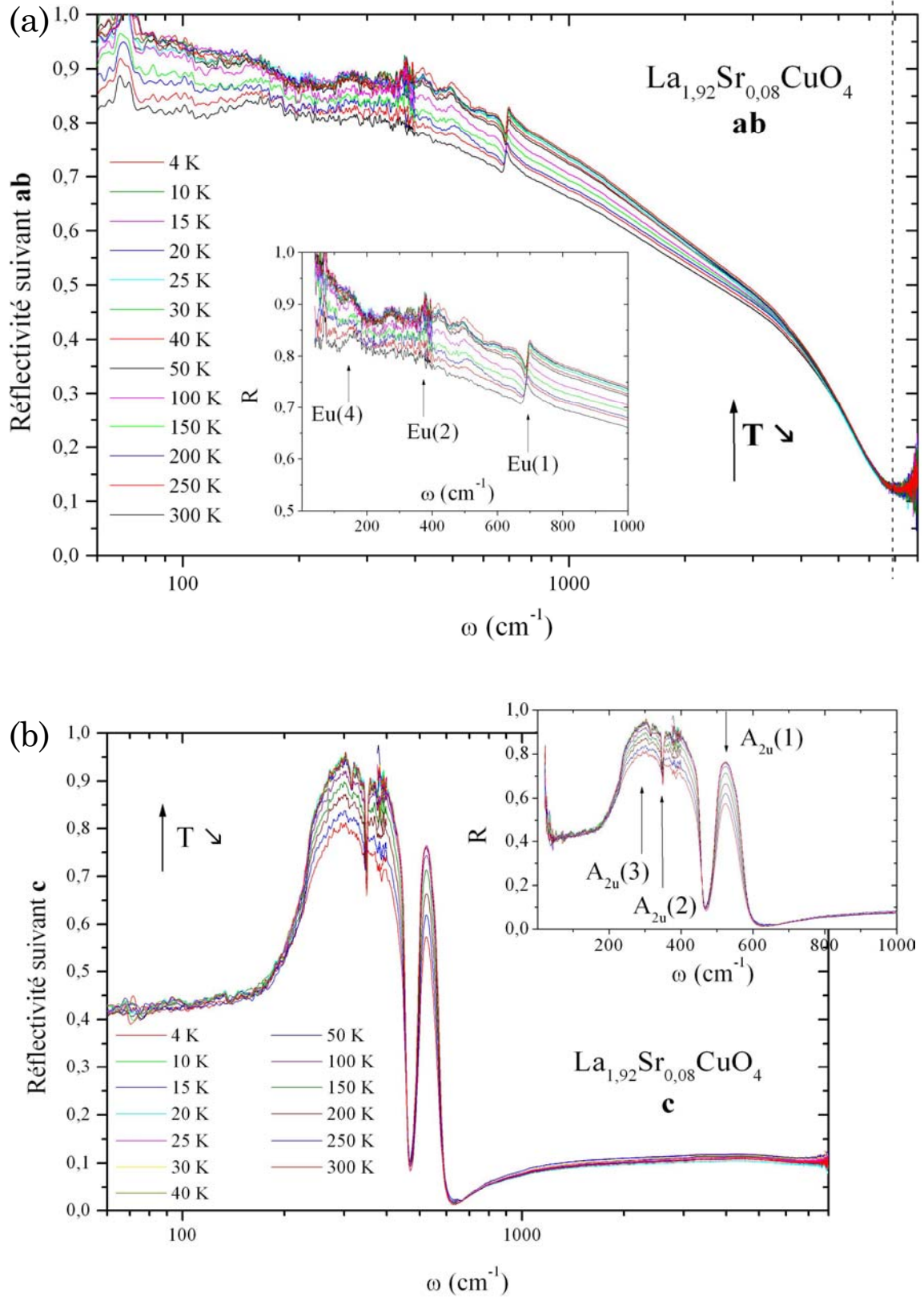


Figure 3.18 : Evolution des spectres de réflectivité de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (a) suivant **ab** et (b) suivant **c**. Les phonons optiques sont indiqués par des flèches en insert. La ligne en pointillé indique la fréquence de chute de réflectivité.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

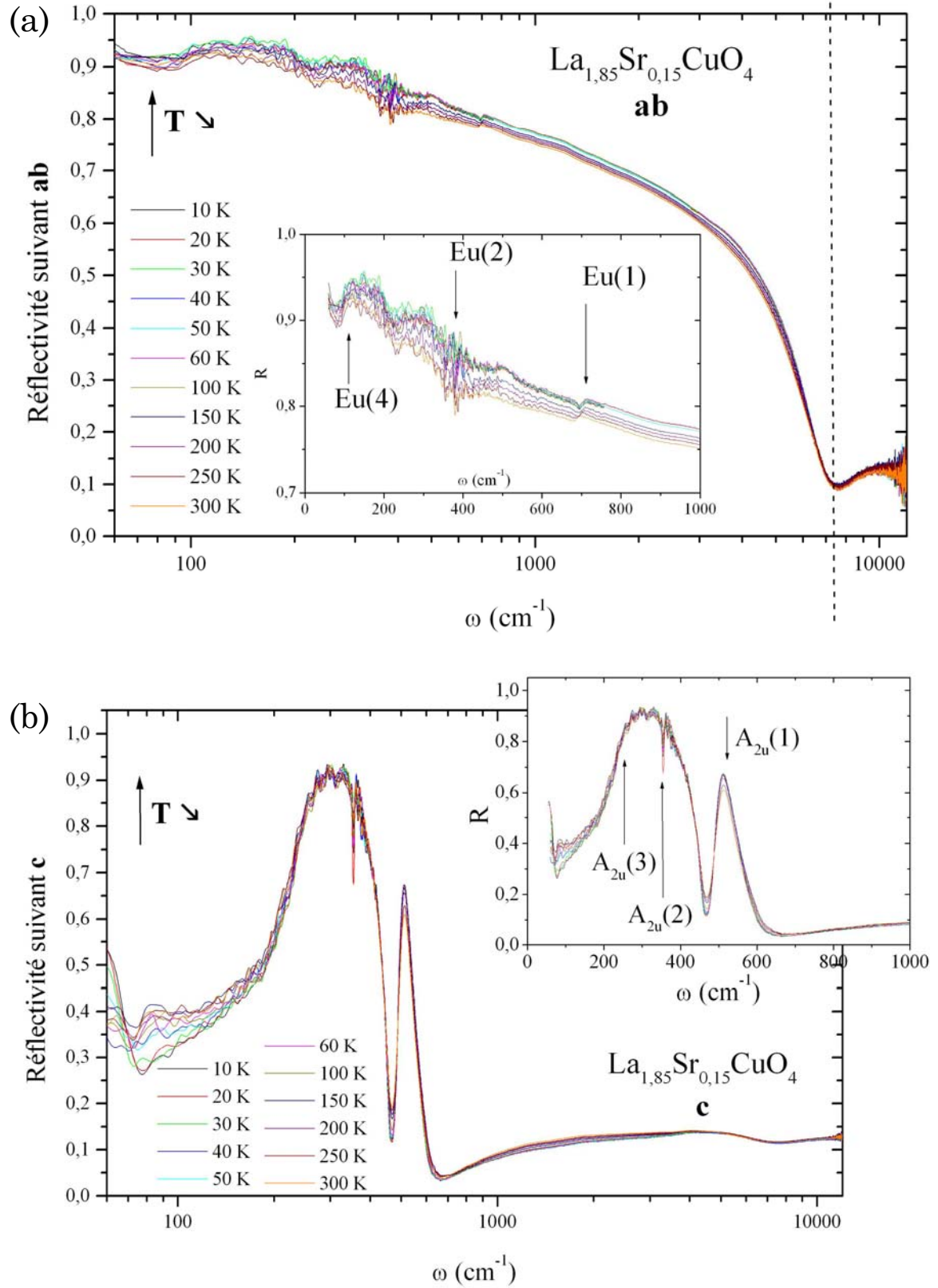


Figure 3.19 : Evolution des spectres de réflectivité de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (a) suivant **ab** et (b) suivant **c**. Les phonons optiques sont indiqués par des flèches en insert. La ligne en pointillé indique la fréquence de chute de réflectivité.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

La chute de réflectivité dans les plans conducteurs atteint son minima vers 7000 cm^{-1} ($0,87 \text{ eV}$) pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et vers 7500 cm^{-1} ($0,93 \text{ eV}$) pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. En accord avec l'augmentation du taux des porteurs, la valeur en énergie du minima de la chute est supérieure pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ que $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Cette chute n'évolue pas en fréquence avec la température mais est plus « raide » pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, échantillon plus dopé que $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Par conséquent, la réflectivité est plus importante pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ en dessous de cette énergie.

- *Phonons optiques*

En dessous de $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$, la réflectivité est essentiellement marquée par la présence des phonons actifs en infrarouge. Dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, de type K_2NiF_4 (Groupe d'espace D_{4h}^{17} ; symétrie quadratique $I4/mmm$) à température ambiante, il existe sept phonons actifs en infrarouge : 3 A_{2u} (modes actifs suivant l'axe **c**) et 4 E_u (modes actifs dans les plans conducteurs **ab**) [Weber1989]. Dans notre étude les 3 modes actifs suivant l'axe **c** sont clairement définis : $\omega_{A_{2u}3} \approx 220 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_{A_{2u}2} \approx 350 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{A_{2u}1} \approx 490 \text{ cm}^{-1}$. Le phonon $A_{2u}(2)$ correspond à un creux inséré dans le large pic du phonon $A_{2u}(3)$. Parmi les quatre phonons actifs dans les plans **ab**, seulement trois sont observés : $\omega_{Eu4} \approx 140 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_{Eu2} \approx 360 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{Eu1} \approx 680 \text{ cm}^{-1}$.

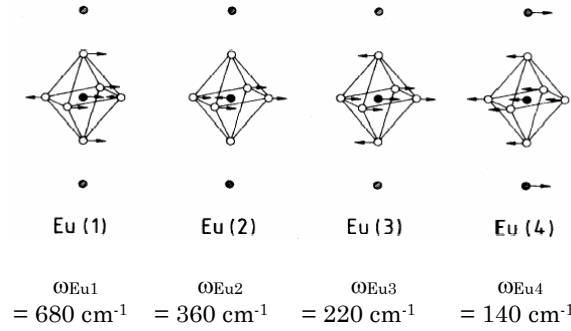


Figure 3.20 : 4 vecteurs propres E_u actifs en infrarouge dans les plans **ab** [Pintschovius1989].

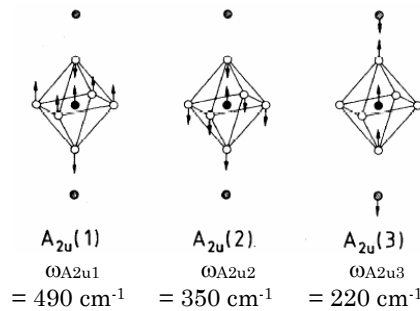


Figure 3.21 : 3 vecteurs propres A_{2u} actifs en infrarouge suivant l'axe **c** [Pintschovius1989].

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

En accord avec d'autres publications [Collins1989; Gao1993] le phonon $E_u(3)$ n'est pas observé dans nos spectres. La force de vibration de l'oscillateur correspondant est insuffisante pour que ce phonon soit observable. Les vecteurs propres représentés dans les figures 3.20 et 3.21 sont ceux de la phase quadratique. En toute rigueur, il faudrait considérer deux phonons supplémentaires suivant l'axe c pour la phase orthorhombique (Groupe d'espace D_{4h}^{18} ; Bmab) à basse température à 130 cm^{-1} et 310 cm^{-1} [Henn1997; Uchida1996]. Mais comme Henn et al. [Henn1997] l'ont montré, la force d'oscillation de ces modes est également très faible. Par conséquent nous n'avons pas pris en considération ces modes de vibration.

Les phonons optiques ont une intensité plus faible pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ que ceux de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Cela est clairement visible pour le phonon $E_u(1)$ à 700 cm^{-1} . Du fait de la faible détection de la région FIR ($\omega < 400 \text{ cm}^{-1}$), cette différence est moins marquée pour les deux autres phonons, cette diminution de l'intensité des phonons optiques est à relier à l'augmentation de la réflectivité.

Si les spectres de réflectivité suivant **ab** présentent une chute liée à la dynamique des charges de ces plans, la réflectivité suivant **c** est essentiellement causée par les phonons optiques.

3.4.3 Ajustement du spectre de réflectivité

L'intérêt d'ajuster le spectre de réflectivité est double. Le premier est de suivre l'évolution des paramètres des phonons en fonction de la température. Le second est de définir le spectre à basse et haute fréquence, les extrapolations nécessaires à la détermination de la conductivité optique (Cf. § 3.2.4). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus intéressés au second aspect.

Le critère généralement utilisé pour définir le spectre des plans conducteurs à basse fréquence est la relation de Hagen-Rubens: $R = 1 - a/\sqrt{\omega}$ où a est une constante. Cependant si cette relation est bien appropriée pour décrire les métaux ordinaires, elle reste beaucoup plus discutée pour des supraconducteurs tels que $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. En effet, la présence des phonons ainsi que les bandes MIR conduisent à une mauvaise approximation du spectre de réflexion à basse fréquence via cette relation [Gao1993]. Nous avons préféré au cours de cette thèse ajuster le spectre de réflexion via une fonction diélectrique telle qu'elle l'est présentée dans l'équation 3.52 (p69).

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)} \quad (3.52)$$

Les ajustements ont été effectués sur le logiciel FOCUS (Cf. § 2.2.1.4 p46) qui permet de relier le spectre de réflexion aux différents paramètres de l'équation 3.52. Dans cette équation, le paramètre ϵ_∞ tient compte de toutes les transitions situées aux hautes énergies supérieures à 8000 cm^{-1} pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et 12000 cm^{-1} pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (cette différence est expliquée en introduction de ce paragraphe 3.4). Le premier terme de l'équation correspond à un oscillateur de type Drude qui traduit la réponse des porteurs libres du système : Ω_p est sa fréquence plasma avec γ_D son amortissement ($\gamma_D = 1/\tau$ où τ est le temps de relaxation de porteurs de charge). Le troisième terme correspond à une somme d'oscillateurs qui correspond aux phonons optiques, aux bandes MIR et aux excitations de transfert de charge. Ils sont caractérisés par une fréquence ω_j , de force d'oscillateur $\Delta\epsilon_j \Omega_j^2$ avec un amortissement γ_j .

Nous allons maintenant déterminer ces différents paramètres suivant chaque direction cristallographique et pour chaque échantillon.

3.4.3.1 Etude suivant ab

- $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ suivant ab

Dans ce cas, le meilleur ajustement a été obtenu en introduisant dans l'équation 3.52 le terme de Drude et quatre oscillateurs.

Ces derniers correspondent :

- aux trois phonons optiques visibles : $E_u(1)$; $E_u(2)$ et $E_u(3)$.
- une bande MIR.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} + \frac{\Delta\epsilon_{MIR} \Omega_{MIR}^2}{(\Omega_{MIR}^2 - \omega^2 - i\gamma_{MIR}\omega)} \quad (3.53)$$

La figure 3.22 présente un exemple d'ajustements obtenus. La figure 3.23 montre l'évolution des différents paramètres de la fonction diélectrique en fonction de la température.

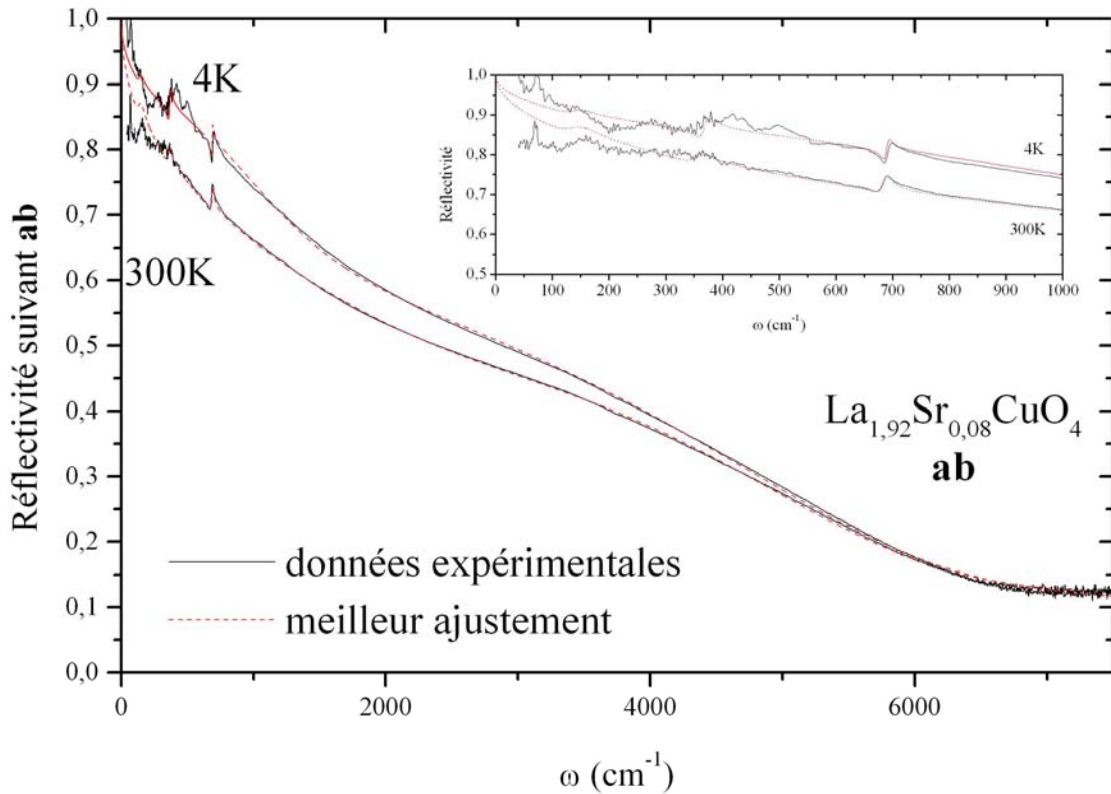


Figure 3.22 : Ajustement des courbes de réflectivité de $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ suivant ab à partir du modèle de la fonction diélectrique proposé dans l'équation 3.53.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

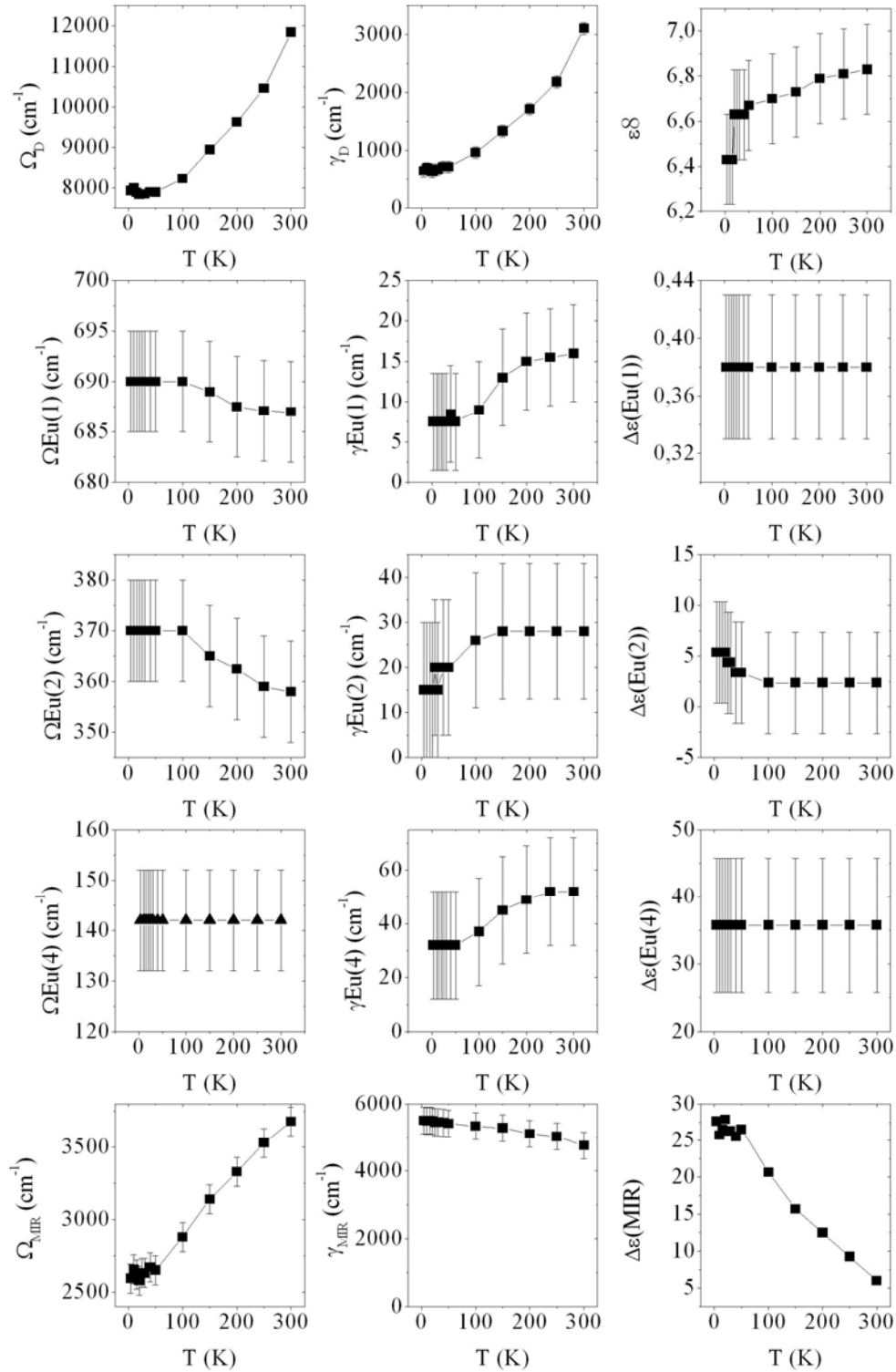


Figure 3.23 : Evolution des paramètres de la fonction diélectrique (équation 3.53) pour l'échantillon $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ suivant les plans **ab**. L'incertitude a été déterminée manuellement.

- $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant ab :

Nous avons utilisé la même expression que celle employée pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ à laquelle on a ajouté un oscillateur entre 8000 et 11000 cm^{-1} pour tenir compte des transitions liées au transfert de charges. Le meilleur ajustement obtenu est représenté sur la figure 3.24 et l'évolution des paramètres en fonction de la température est donnée sur la figure 3.25.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega)} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{MIR}} \Omega_{\text{MIR}}^2}{(\Omega_{\text{MIR}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{MIR}} \omega)} + \frac{\Delta\epsilon_{\text{CTJ}} \Omega_{\text{CTJ}}^2}{(\Omega_{\text{CTJ}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{CTJ}} \omega)} \quad (3.54)$$

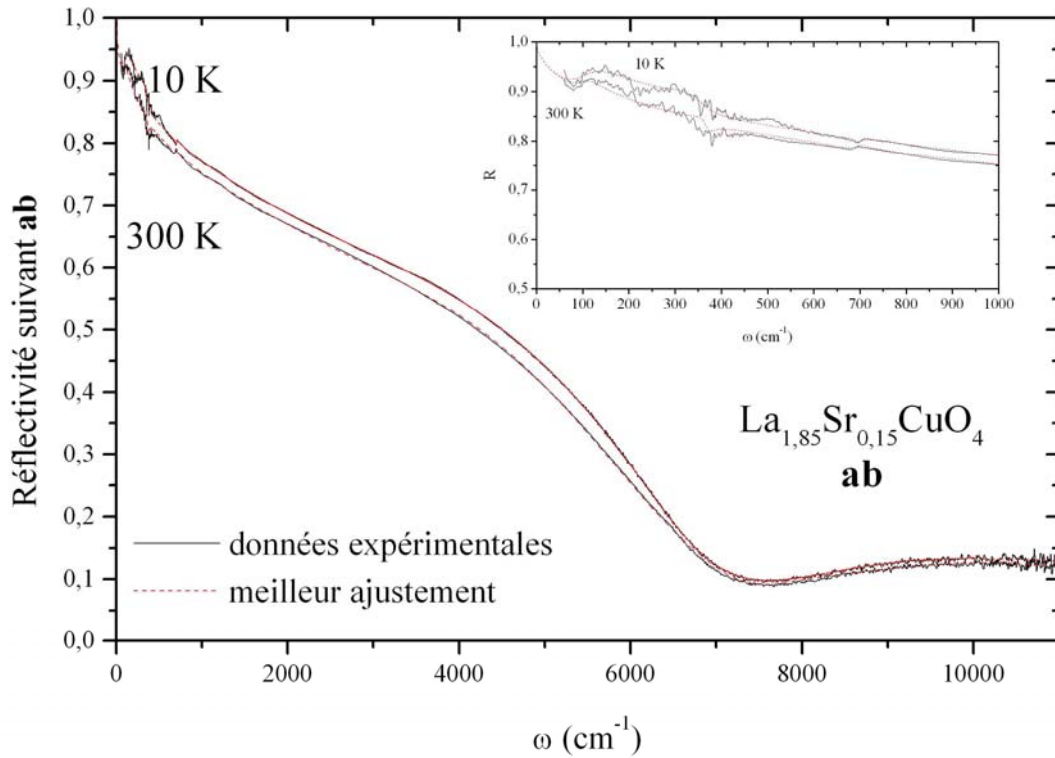


Figure 3.24 : Ajustement des courbes de réflectivité de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant **ab** à partir du modèle de la fonction diélectrique proposé dans l'équation 3.54.

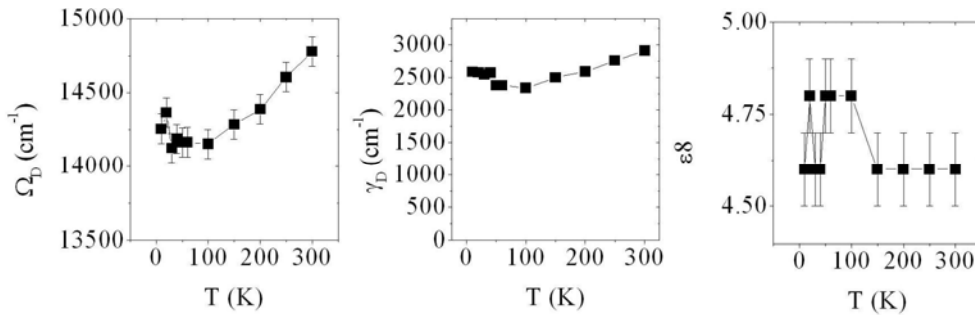


Figure 3.25(a) : Evolution des paramètres de la fonction diélectrique (Drude et ϵ_∞ de l'équation 3.54) pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant les plans **ab**.

L'incertitude a été déterminée manuellement.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

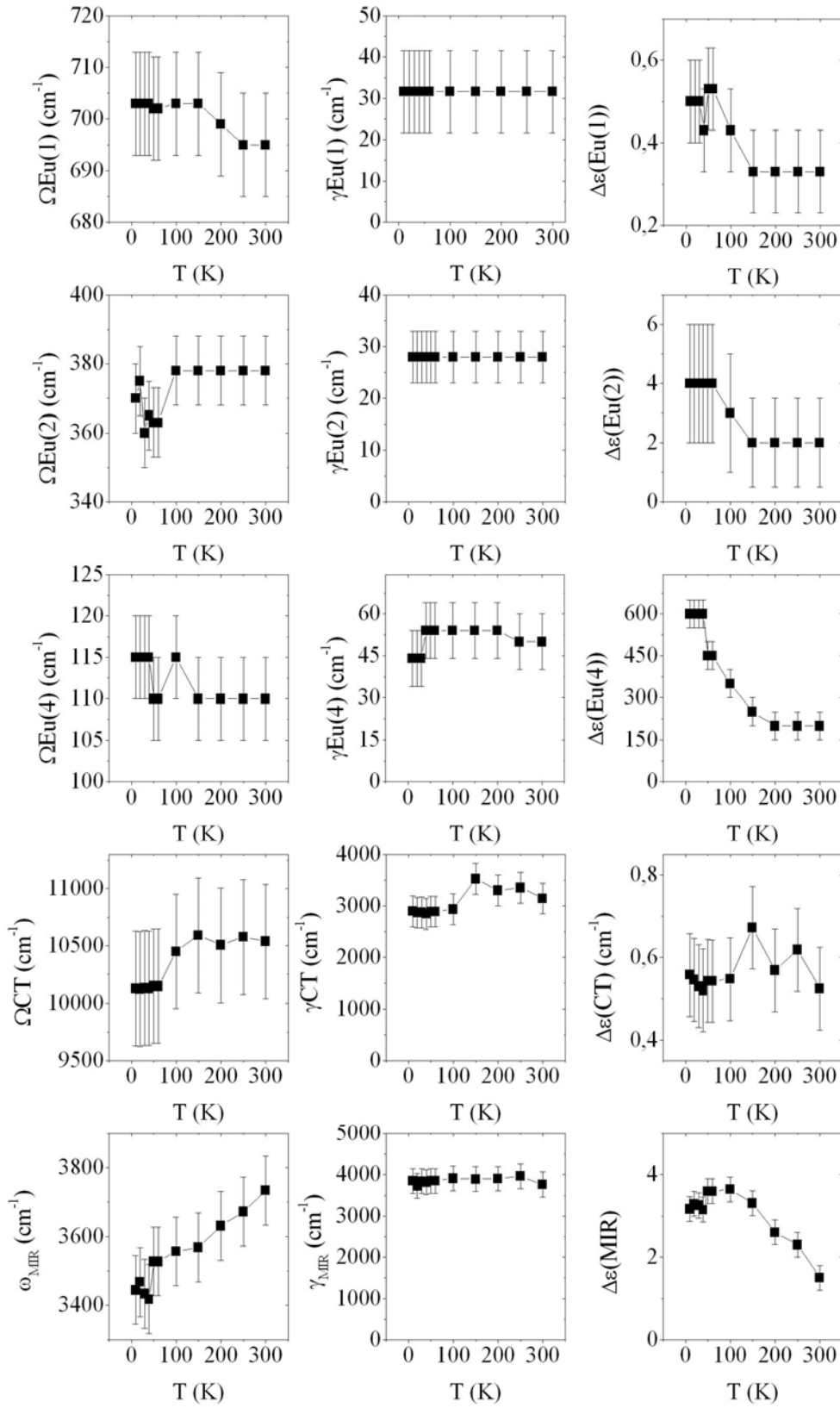


Figure 3.25(b) : Evolution des paramètres de la fonction diélectrique (équation 3.54) pour l'échantillon $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ suivant les plans **ab**. L'incertitude a été déterminée manuellement.

- *Discussion : évolution des paramètres suivant ab*

L'intérêt de ces ajustements est de définir le spectre de réflectivité à basse et haute fréquence, en vue d'établir les extrapolations nécessaires au calcul de la conductivité optique. Dans ce qui suit, nous résumons brièvement les résultats obtenus de ces ajustements, dans la gamme de fréquence intermédiaire, sans les approfondir.

Des travaux à venir sur l'évolution de ces paramètres permettront d'apporter des informations complémentaires sur le comportement du plasmon, des phonons et de la bande MIR.

Pour étudier l'évolution des paramètres des phonons, il faut rappeler que les paramètres de maille **a** et **b** diminuent avec le dopage alors que **c** augmente (Cf. figure 2.4). De plus, il faut considérer la transition structurale quadratique – orthorhombique qui apparaît vers 350 K pour l'échantillon sous-dopé $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et vers 200 K pour l'optimalement dopé $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (Cf. figure 2.4). Pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, nous ne pouvons pas observer de changement de paramètres lié à la transition structurale car la température de transition (350 K) est en dehors de l'intervalle ici étudié. Quant à l'échantillon, $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, aucun changement notable des paramètres apparaît à 200 K.

Drude (ω_D ; γ_D):

L'oscillateur Drude a les valeurs de fréquence les plus élevées des oscillateurs ici introduits. La forte concentration des porteurs libres dans ces systèmes en est l'explication. Pour cette même raison, les valeurs sont plus élevées pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ que pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Alors que la diminution de la fréquence et de l'amortissement est graduelle pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, l'amortissement varie peu pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Pour les deux échantillons, on observe une valeur constante de la fréquence et de l'amortissement à basse température mais au dessus de la température critique respective.

ϵ_∞ :

La valeur de ϵ_∞ des plans **ab** diminue légèrement avec la température pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et demeure constant pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Cela semble montrer une augmentation de la réflectivité à haute fréquence (région NIR et visible) pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Cependant, il faut être méfiant dans la comparaison car ϵ_∞ de cet échantillon prend en compte les transitions entre 8000 et 11000 cm^{-1} .

Phonons optiques $E_u(1)$, $E_u(2)$, $E_u(4)$:

L'évolution en température et en dopage des phonons visibles ($E_u(1)$, $E_u(2)$ et $E_u(4)$) suivant les plans ab est écrantée par la forte contribution plasma et la large bande MIR. Puisque ces contributions sont plus importantes pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ que $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, il en résulte que l'intensité des phonons de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ est plus basse. Cela s'observe clairement pour $E_u(1)$ mais plus difficilement pour les deux autres à cause de l'incertitude liée à la mesure dans la région FIR (§ 2.2.1.4 p45). Les valeurs montrées dans les figures 3.23 et 3.25 pour les deux phonons $E_u(2)$ et $E_u(4)$ sont ajustées manuellement. En effet, le bruit de fond est si important dans cette gamme que le logiciel d'ajustement donne des paramètres insensés pour ces phonons de fréquence inférieure à 400 cm^{-1} . Ceci explique pourquoi l'incertitude liée aux paramètres $E_u(2)$ et $E_u(4)$ est très importante et qu'il est difficile de conclure sur les évolutions de ces phonons.

La fréquence du phonon $E_u(1)$ est augmentée par le dopage. Pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, il apparaît que la valeur de fréquence reste constante en dessous de 200 K. Cette température pourrait être reliée à la valeur de la transition structurale comme l'a montré Gao [Gao1993] cependant cela signifierait que cette transition vaut 100 K pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ ce qui est invraisemblable. Finissons en soulignant que l'intensité de $E_u(4)$

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

augmente de façon importante avec la température en accord avec la chute observée de réflectivité à la même fréquence sur la figure 3.24.

MIR (ω_{MIR} ; γ_{MIR} ; S_{MIR}) :

En ce qui concerne la bande MIR, l'allure des courbes de fréquence, d'amortissement et d'intensité est indépendante du dopage : la fréquence diminue, l'amortissement est constant et l'intensité augmente avec la baisse de température. Si l'allure est comparable entre les deux échantillons, les valeurs de fréquence sont néanmoins plus élevées pour $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$. L'amortissement est du même ordre de grandeur. L'évolution de l'intensité de la bande MIR de $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ est moins importante que $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$.

3.4.3.2 Evolution suivant c

- $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ suivant c :

L'axe c est isolant. La contribution électronique des porteurs libres dans ce cas est suffisamment faible pour pouvoir ignorer le terme de Drude dans la fonction diélectrique.

La fonction diélectrique correspond à la somme des trois oscillateurs caractéristiques correspondant aux trois phonons optiques : $A_{2u}(1)$; $A_{2u}(2)$ et $A_{2u}(3)$.

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} \quad (3.55)$$

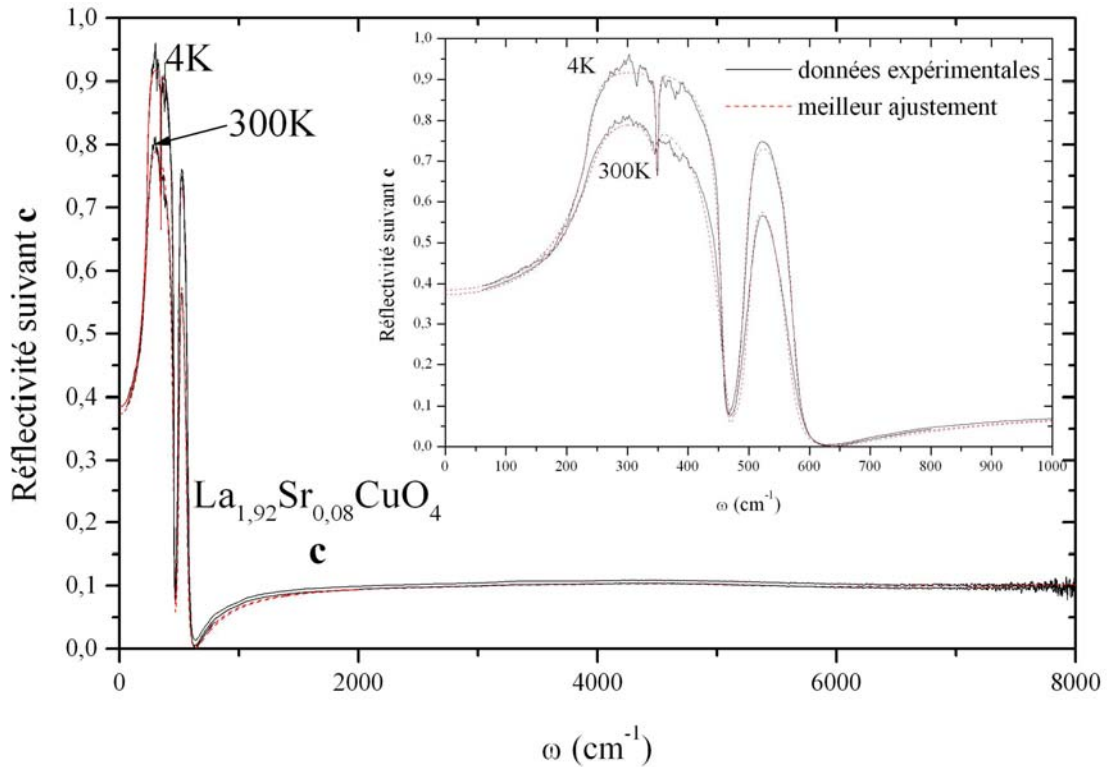


Figure 3.26 : Ajustement des courbes de réflectivité de $La_{1,92}Sr_{0,08}CuO_4$ suivant c à partir d'un modèle de la fonction diélectrique proposé dans l'équation 3.55.

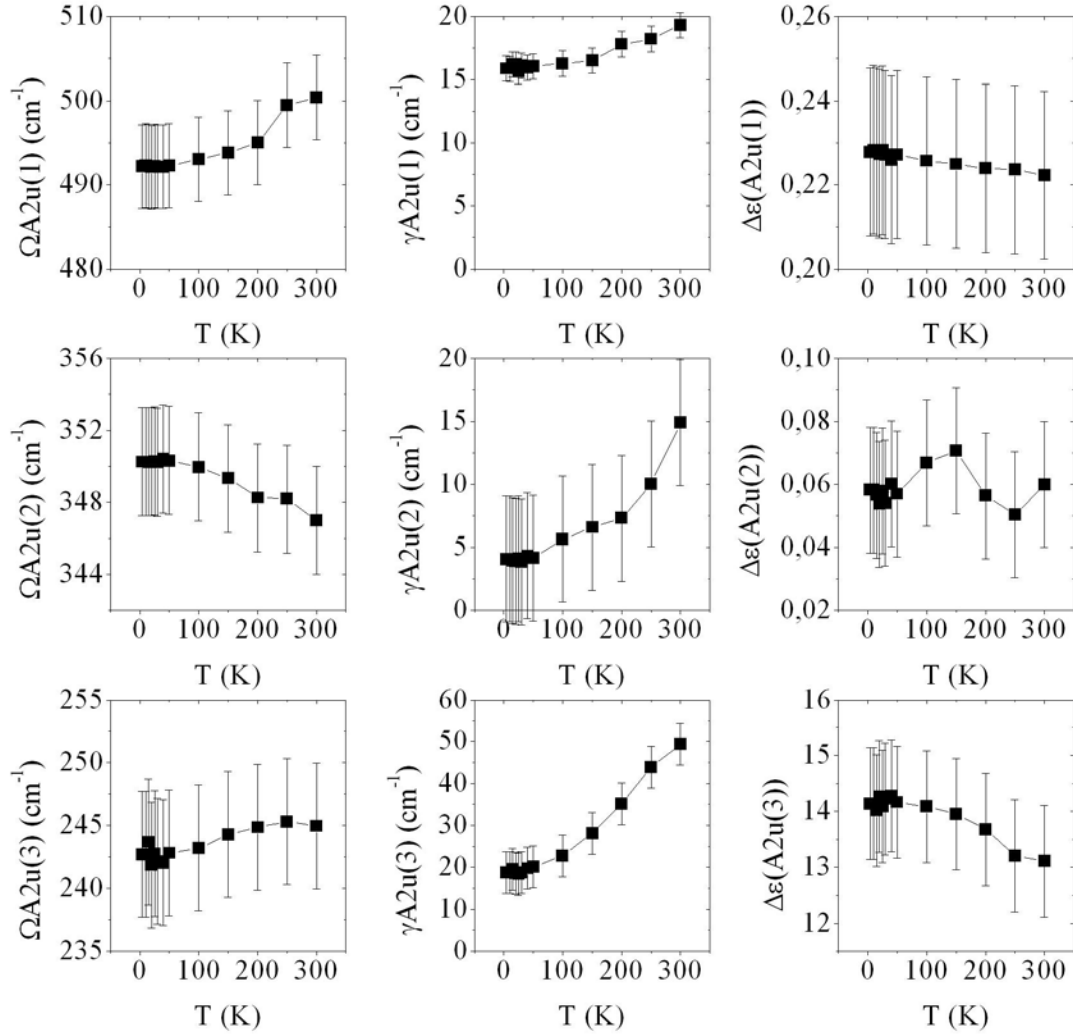


Figure 3.27 : Evolution des paramètres de la fonction diélectrique (équation 3.55) pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ suivant l'axe c avec $\epsilon_\infty = 3,76$. L'incertitude a été déterminée manuellement.

- $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant c :

Dans ce cas, la contribution électronique des porteurs ne peut pas être ignorée. C'est ce que l'on observe à $\omega = 650 \text{ cm}^{-1}$ où la réflectivité de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ est quasi-nulle (figure 3.26) alors que pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ elle est plus élevée (figure 3.28). Il faut donc conserver dans la fonction diélectrique le terme de Drude.

Pour les températures inférieures à la température de transition supraconductrice critique, on observe clairement un creux vers 80 cm^{-1} qui correspond à un bord plasma de Josephson (Cf. § 3.1.2.1). Pour considérer ce creux, nous avons ajouté à la fonction diélectrique un terme de Drude sans amortissement comme l'a suggéré Dordevic [Dordevic2003].

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

$$T > T_c : \quad \tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} \quad (3.56)$$

$$T < T_c : \quad \tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\Omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega)} - \frac{\Omega_S^2}{\omega^2} \quad (3.57)$$

Sur la figure 3.28 est représentée les courbes de réflectivité avec les meilleurs ajustements obtenus sur les courbes à 10 et 300 K.

L'évolution des paramètres des équations (3.56) et (3.57) en fonction de la température est donnée sur la figure 3.29.

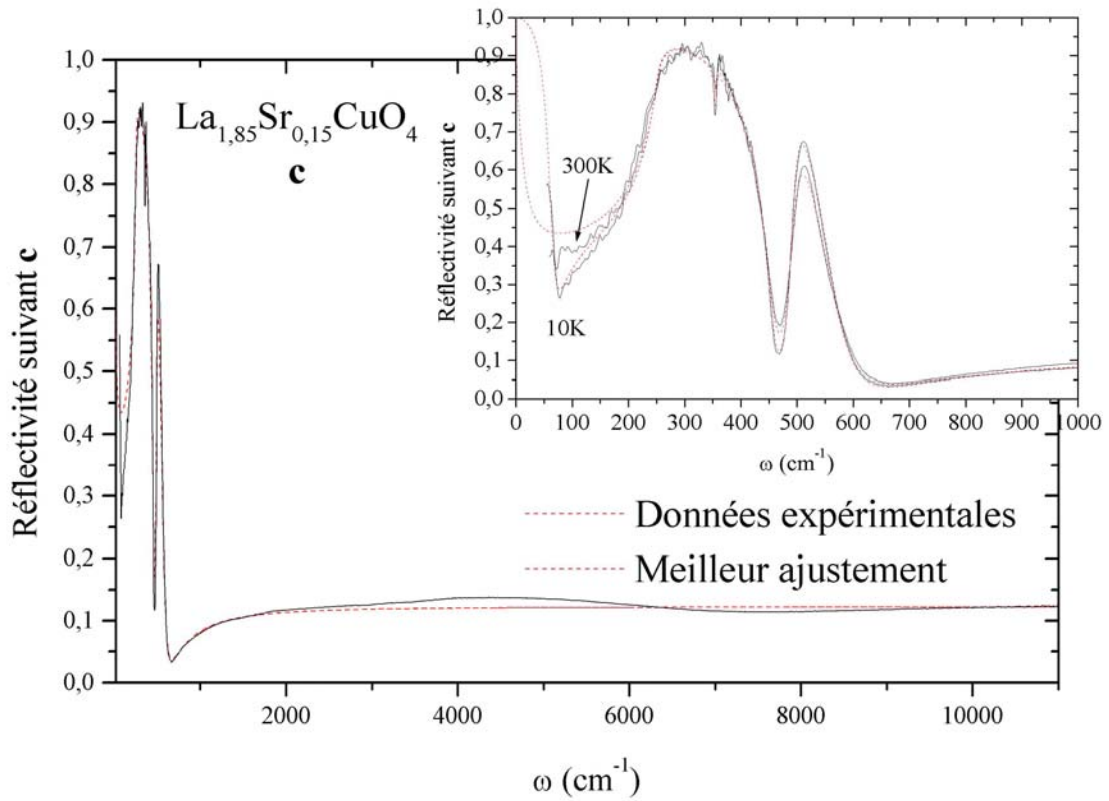


Figure 3.28 : Ajustement des courbes de réflectivité de $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ suivant c à partir du modèle de la fonction diélectrique proposée dans les équations 3.56 et 3.57.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

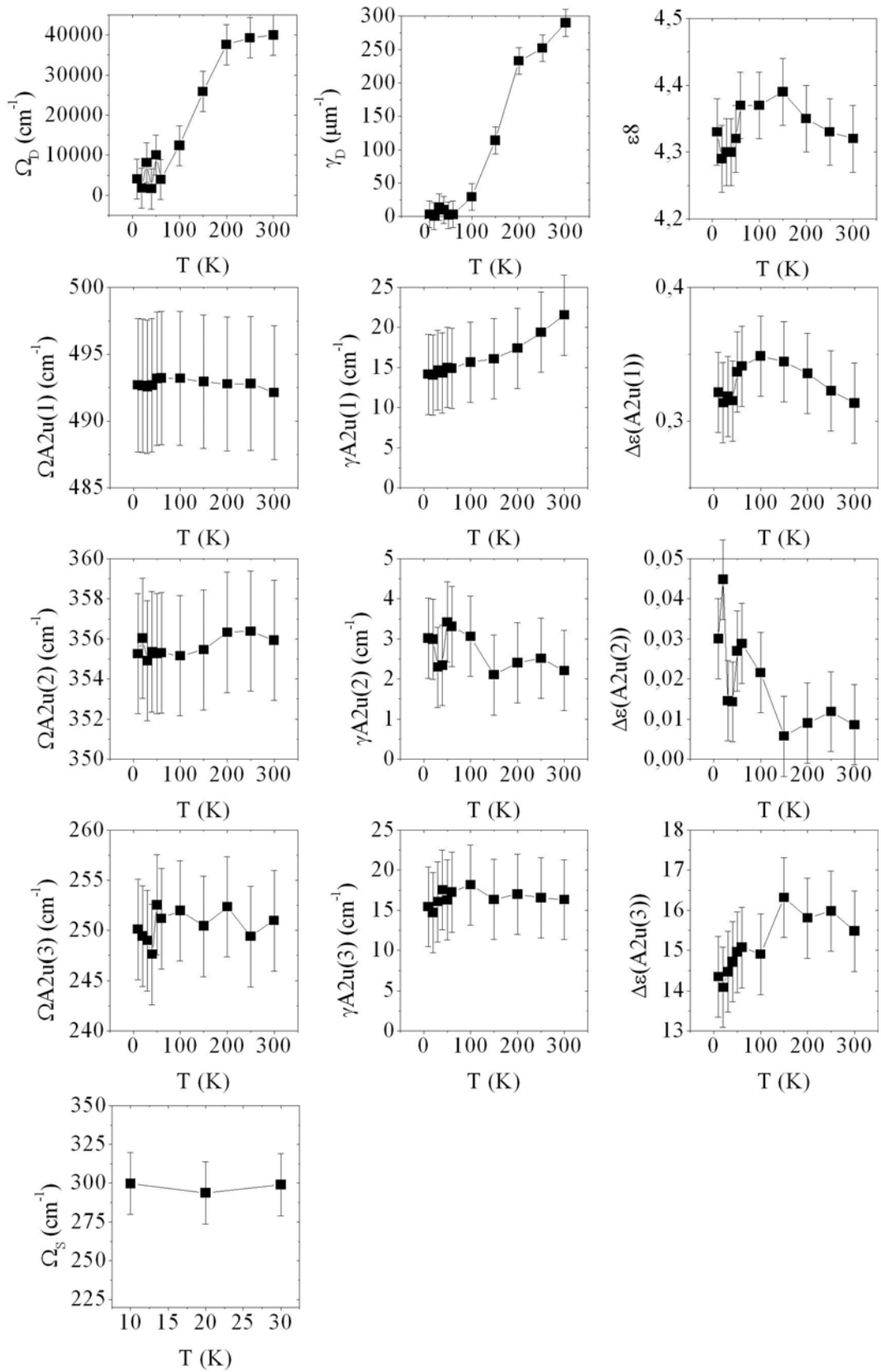


Figure 3.29 : Evolution des paramètres de la fonction diélectrique (équations 3.56 et 3.57) pour l'échantillon $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ suivant l'axe **c**. L'incertitude a été déterminée manuellement.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

- *Discussion : évolution des paramètres suivant c*

Drude :

Pour mieux ajuster le spectre de réflectivité de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, nous avons conservé le terme de Drude. Cela peut s'expliquer par la plus forte concentration des porteurs de charge libres dans cet échantillon. Uchida et al. [Uchida1996] ont souligné qu'une trop faible concentration de porteurs ne permettait pas de suivre l'évolution de la réflectivité en fonction de la température. Le terme de Drude a une fréquence relativement très élevée. Elle se situe dans le MIR pour les basses températures et dans le domaine visible/ultraviolet pour les températures proches de l'ambiante. Le terme d'amortissement associé est également très élevé et diminue également avec la température, en suivant la même allure que la fréquence du terme de Drude. Le fort amortissement observé aux hautes températures, au-delà de 100 K, peut s'expliquer par un temps de vie (temps de relaxation) plus faible des porteurs de charge causée par les plus fortes vibrations du réseau dans cet intervalle de température.

Phonons optiques :

A propos des trois phonons visibles ($A_{2u}(1)$; $A_{2u}(2)$ et $A_{2u}(3)$), on observe, de façon générale une augmentation de la fréquence des phonons avec le dopage. L'évolution en température de la fréquence, de l'amortissement et de l'intensité des phonons ici obtenue est en accord avec les travaux déjà publiés sur des échantillons sous-dopé et dopé optimum [Henn1997]. Entre les phonons $A_{2u}(2)$ et $A_{2u}(3)$ de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, il n'existe pas de fortes différences. L'évolution en température est plus marquée pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ que pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ particulièrement sur les paramètres fréquence et amortissement. L'explication peut se trouver à travers le terme plasma introduit dans $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ et qui écrante les phonons optiques.

Effet Josephson :

Nous avons pu observer un bord de plasma Josephson dans la phase supraconductrice ($T < T_c$) pour l'échantillon optimalement dopé. La fréquence ici obtenue est indépendante de la température. L'incertitude sur cette fréquence est toujours expliquée par la faiblesse du détecteur dans cette région.

3.4.4. Conductivité optique

Le calcul de la conductivité optique à partir des relations de Kramers-Krönig exige la connaissance du spectre à basse et haute fréquence (§ 3.2.4). Les spectres ajustés dans le chapitre précédent nous ont permis de définir les valeurs de la réflectivité à basse fréquence entre 0 et 60 cm^{-1} et à haute fréquence jusqu'à 50000 cm^{-1} . Ces spectres sont ensuite combinés aux spectres expérimentaux pour obtenir un spectre complet de réflectivité entre 0 et 50000 cm^{-1} . C'est sur cet intervalle qu'est calculée la transformation de Kramers-Krönig. Cette dernière permet de déterminer la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La conductivité optique en est déduite à partir des équations (3.23).

Nous nous intéressons, dans ce paragraphe, à l'évolution de la partie réelle de la conductivité.

3.4.4.1 Evolution de la conductivité des plans ab

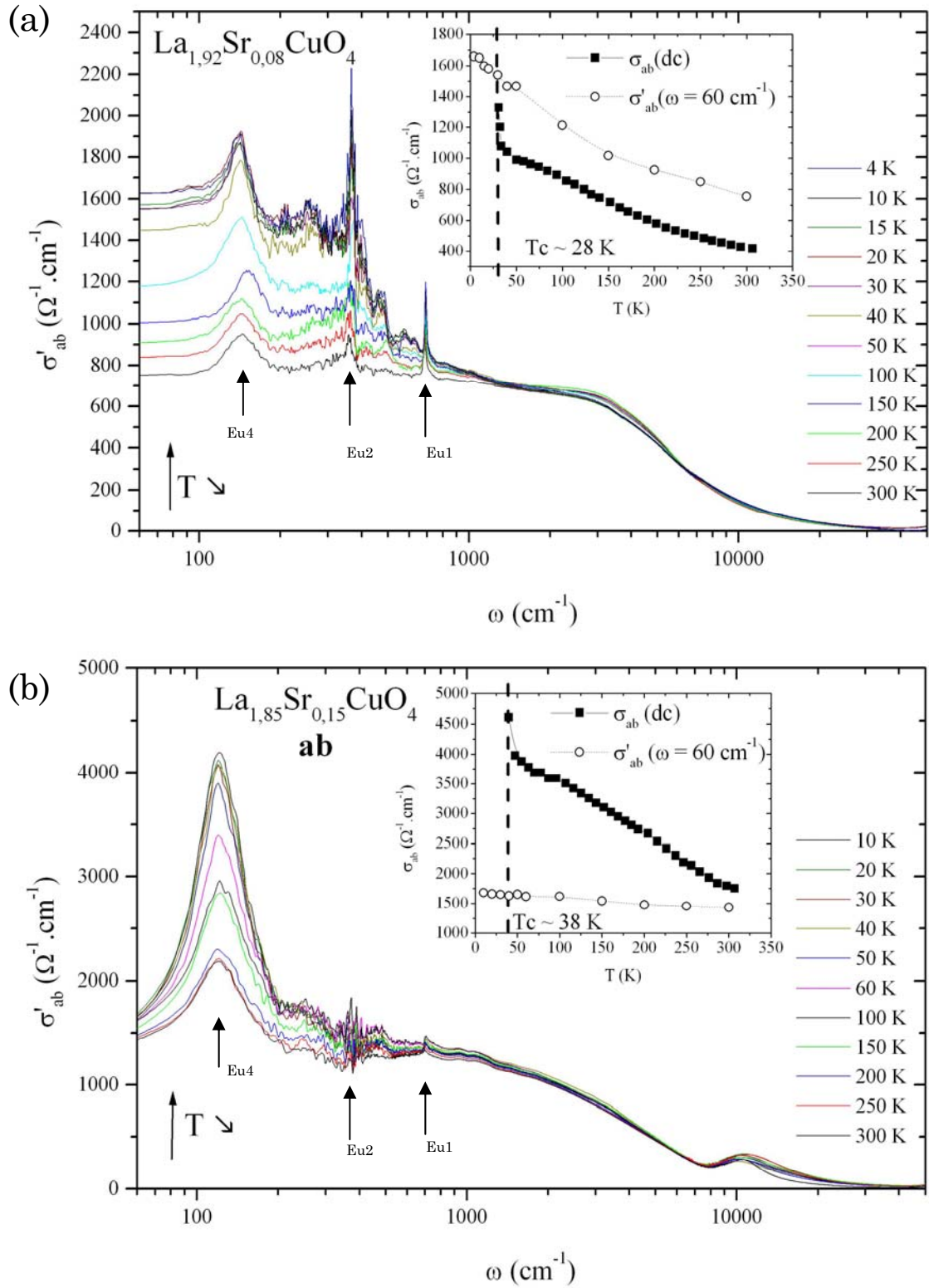


Figure 3.30 : Evolution de la partie réelle de la conductivité optique de $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (a) et de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (b) suivant **ab** en fonction de la température. En insert est représenté la conductivité déduite des mesures de résistivité (σ_{dc}) et celle obtenue à $\omega = 60 \text{ cm}^{-1}$ (σ'_{ab}) en fonction de la température.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

La figure 3.30 montre l'évolution de la conductivité optique dans les plans **ab** pour les deux échantillons étudiés. Les allures de ces courbes sont comparables avec celles déjà obtenues dans la littérature sur ce type d'échantillon [Takenaka2002]. Soulignons, néanmoins, que nous avons choisi de ne pas retirer la contribution des phonons optiques contrairement aux résultats présentés régulièrement dans la littérature [Gao1993; Startseva1999; Tajima2005].

En diminuant la température la conductivité augmente à basse fréquence jusqu'à environ 2000 cm^{-1} . L'évolution de la conductivité avec la température est plus marquée pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ que $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, dans le même sens que l'évolution des courbes de réflectivité.

Aux très basses fréquences, la détermination de la conductivité est très délicate [Takenaka2002]. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 3.2.4 (p90), l'extrapolation est difficile pour les plans conducteurs. De plus notre appareillage ne nous permet pas de mesurer en dessous de $\omega < 60 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons représenté en insert des figures, la conductivité statique déduite des mesures de transport. Pour l'échantillon sous-dopé, au regard de l'insert de la figure 3.30, il semblerait que la conductivité diminue entre 0 et 60 cm^{-1} . Au contraire, pour l'échantillon optimalement dopé $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, il y aurait une augmentation très nette de la conductivité dans cette zone de fréquence, en accord avec les résultats parus récemment de Tajima et al. [Tajima2005] où leurs mesures ont été effectuées entre 8 et 40 cm^{-1} .

La conductivité de l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ est supérieure à celle de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. Le taux de dopage étant plus important, les porteurs y sont plus nombreux. Aux basses fréquences, la conductivité de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ est supérieure à celle de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, on vérifie bien le transfert de poids spectral des hautes énergies (transfert de charge) vers les basses énergies en fonction du dopage.

Remarquons que pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, la conductivité à très basse fréquence ($\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) tend vers zéro lorsque la température augmente. Ce résultat a déjà été observé par Takenaka et al. [Takenaka2002] et a été interprété comme un crossover entre une dynamique cohérente à basse température vers une dynamique incohérente.

Sur les deux graphes, on observe clairement la contribution des phonons optiques visibles: $E_u(1) \sim 700 \text{ cm}^{-1}$; $E_u(2) \sim 360 \text{ cm}^{-1}$ et $E_u(4) \sim 130 \text{ cm}^{-1}$. Pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, l'intensité de $E_u(2)$ est relativement très importante. Comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, la valeur de cette intensité a été attribuée et non pas déterminée par le logiciel d'ajustement. Ici, il apparaît clairement que cette valeur a été surestimée. Néanmoins on confirme que l'intensité et l'amortissement (qui se traduit ici par la largeur à mi-hauteur) des phonons optiques $E_u(2)$ et $E_u(4)$ sont diminués par le dopage. La plus forte contribution de la bande plasma et de la bande MIR dans l'échantillon optimalement dopé en est l'explication.

3.4.4.2 Evolution de la conductivité suivant l'axe c

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 3.1.1, au fur et à mesure de l'augmentation du dopage en strontium dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et suivant l'axe **c**, il y a également transfert de poids spectral mais celui-ci s'effectue à des énergies plus élevées (de $\sim 45000 \text{ cm}^{-1}$ vers $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$) que le transfert dans les plans **ab** (de $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ à $< 4000 \text{ cm}^{-1}$). Par conséquent la conductivité optique à basse fréquence n'est principalement expliquée que par les phonons optiques. C'est ce que nous vérifions sur les figures 3.28 (a) et (b).

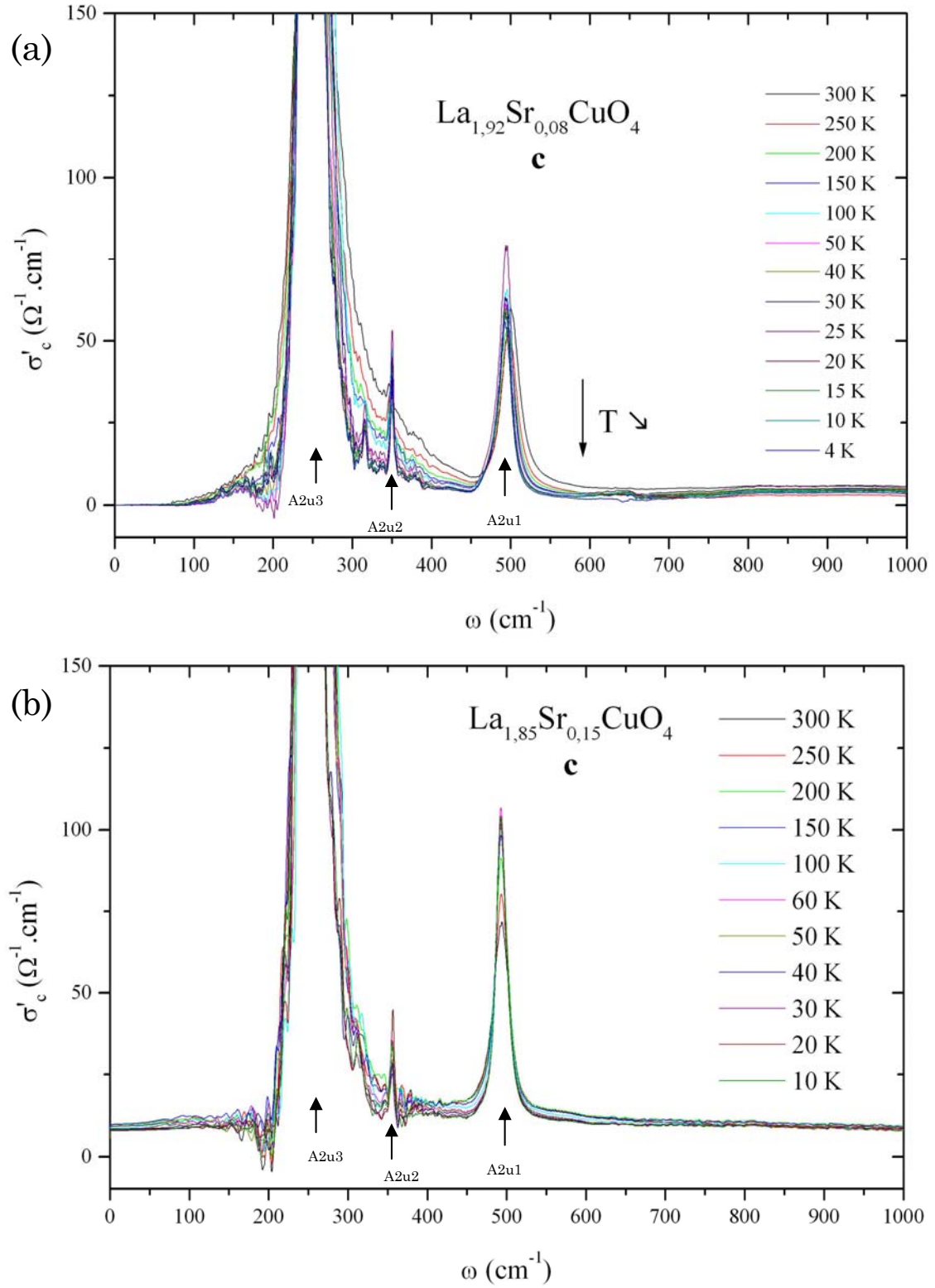


Figure 3.31 : Evolution de la partie réelle de la conductivité optique de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ (a) et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (b) suivant c en fonction de la température.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

La conductivité de l'axe **c** obtenue pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ (figure 3.31(b)) évolue peu avec la température. Ce résultat est en accord avec le spectre de réflectivité mesuré mais également avec la faible évolution de la résistivité ρ_c observée sur la figure 3.16.

Quant à l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, la conductivité diminue graduellement pour $\omega < 700 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est également en accord avec le comportement semi-conducteur observé sur la courbe de résistivité correspondante (Figure 3.16). Cette diminution de la conductivité à des températures bien supérieures à la température critique de l'échantillon ($T_c = 28 \text{ K}$) est une signature de la phase de pseudo-gap comme cela l'est expliqué au paragraphe 3.1.2.2. On observe également que les courbes de conductivité des températures inférieures à T_c sont superposées. Si la condensation des porteurs dans la phase supraconductrice en est l'explication, le modèle de paires préformées (§ 1.4.2.2) semble être étroitement lié à la nature de la phase pseudo-gap.

3.4.5 Phase supraconductrice

Au paragraphe 3.1.2.1., nous avons montré que la gap supraconducteur n'était pas clairement identifiable sur les spectres de réflectivité suivant les plans *ab*. Nous le vérifions également dans nos courbes où aucun « onset » évident de réflectivité ne peut être observé.

La phase supraconductrice peut néanmoins être observée suivant l'axe *c* par une chute de réflectivité de plasma Josephson (§ 3.1.2.1) comme le montre la figure suivante :

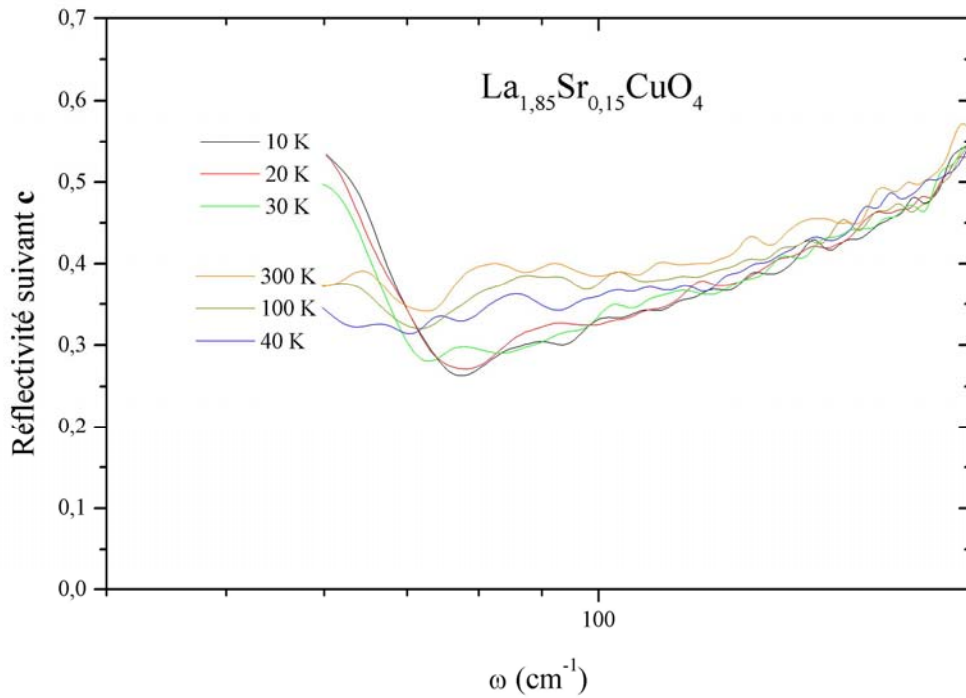


Figure 3.32 : Réflectivité à basse fréquence de $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Un bord de plasma Josephson est observé vers 80 cm^{-1} pour les températures inférieures à $T_c = 38 \text{ K}$.

La fréquence plasma Josephson de cet échantillon est comprise entre 70 et 80 cm^{-1} . Elle est légèrement inférieure à celle présentée dans la figure 3.8 selon des données d'Uchida et al. [Uchida1996]. Cette différence, comme sa valeur indépendante de la température est à relier à l'incertitude de la mesure sur cette gamme. Comme nous l'avons régulièrement signalé, la qualité du signal dans le FIR est inférieure à celle du MIR et est encore diminuée en présence du polariseur et du cryostat. Si on observe bien la présence de

cette chute de réflectivité Josephson dans la phase supraconductrice, on ne peut conclure sur son évolution en fonction de la température.

Les résultats récents de Kim et al. [Kim2005] sur des échantillons $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,91}\text{Sr}_{0,09}\text{CuO}_4$ montrent que le bord plasma de ces échantillons est situé vers 20 cm^{-1} , en dehors de l'intervalle de mesure. Voilà pourquoi, nous n'observons pas ce bord de plasma Josephson pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$.

3.4.6 Phase de pseudo-gap

La courbe de conductivité de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ suivant l'axe **c** (figure 3.31a), montre une décroissance de la conductivité lorsque la température diminue, à basse fréquence. Nous pouvons attribuer ce résultat comme une signature de la phase de pseudo-gap, en accord avec la littérature [Startseva1999; Uchida1996]. La comparaison des deux courbes de conductivité, suivant l'axe **c**, semblerait montrer que l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ne possède pas de phase de pseudo-gap car la conductivité évolue très peu avec la température.

Il est intéressant de confirmer la présence de ce pseudo-gap suivant les plans (**ab**). Comme cela est expliqué au § 3.1.2.2, la signature de la phase de pseudo-gap se lit de façon indirecte. Il faut décrire le système par un modèle à une seule composante (Drude généralisé § 3.1.1.2) où les termes taux de diffusion et masse effective dépendent de la fréquence. L'évolution en température et en fréquence du taux de diffusion et de la masse effective est définie suivant les équations suivantes déduites de l'équation (3.1) :

$$\frac{1}{\tau}(\omega, T) = \varepsilon_v \Omega_p^2 \operatorname{Re} \left(\frac{1}{\sigma(\omega, T)} \right) \quad (3.58)$$

$$\frac{m^*}{m}(\omega, T) = \varepsilon_v \Omega_p^2 \frac{1}{\omega} \operatorname{Im} \left(\frac{1}{\sigma(\omega, T)} \right) \quad (3.59)$$

Ces équations font apparaître le terme Ω_p , la fréquence plasma des porteurs de charge. Le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ est un « mauvais métal » où les porteurs de charge libres de type Drude interagissent avec les autres excitations : transition MIR, phonons et transfert de charge. Par conséquent, il faut être particulièrement vigilant pour la définition de cette fréquence plasma Ω_p qui ne doit considérer que les porteurs qui sont associés au modèle de Drude généralisé : la fréquence plasma déduite de l'ajustement (modèle de Lorentz, deux composantes) correspond uniquement aux porteurs libres. Ces derniers ne concordent pas avec l'approche de Drude généralisé où les porteurs sont fortement couplés.

Pour déterminer cette fréquence plasma, nous nous sommes intéressés à deux méthodes : pic de la fonction de perte et déduction à partir du poids spectral.

Sur les spectres de réflectivité obtenus (figures 3.18(a) et 3.19(a)), une chute de réflectivité plasma est clairement visible vers 7000 cm^{-1} (0,87 eV). Celle-ci ne varie pas (ou très peu) avec la température et est légèrement supérieure pour l'échantillon le plus dopé $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. L'étude de cette fréquence est plus visible en déterminant la fonction de perte : $\operatorname{Im}(1/\varepsilon(\omega))$. La transformation de Kramers-Krönig permet de déterminer la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Dans le modèle de Drude, cette fonction de perte est maximale à la fréquence plasma $\tilde{\Omega}_p = \Omega_p / \sqrt{\varepsilon_\infty}$.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

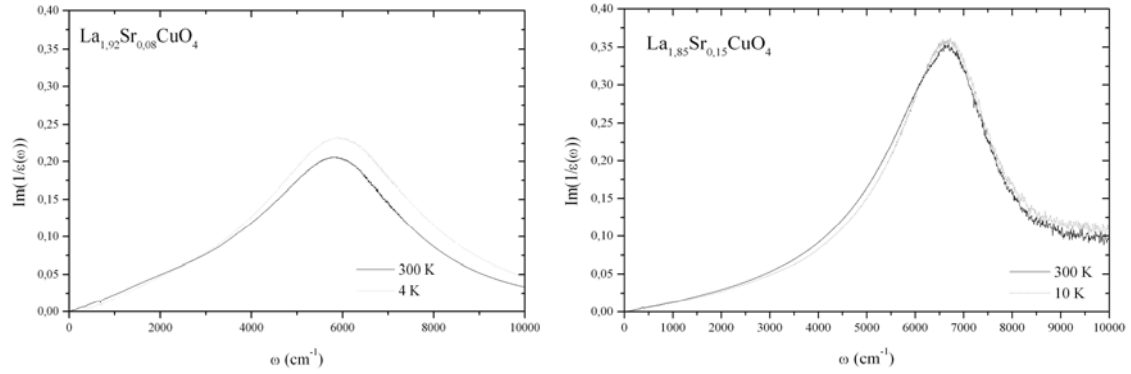


Figure 3.33 : Fonction de perte calculée à partir des transformations de Kramers-Krönig sur les données de réflectivité pour les échantillons $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ pour les températures extrêmes étudiées.

En accord, avec des résultats déjà parus [Gao1993], en diminuant la température, on n'observe pas d'augmentation de la fréquence bord de plasma $\tilde{\Omega}_p$ mais une légère augmentation de l'intensité. Par contre, en fonction du taux des porteurs, on observe bien une augmentation de $\tilde{\Omega}_p(\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4) \sim 5800 \text{ cm}^{-1}$ vers $\tilde{\Omega}_p(\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4) \sim 6700 \text{ cm}^{-1}$. En fait, cette valeur de $\tilde{\Omega}_p$ prend en compte les excitations de haute énergie résumées dans le terme ϵ_∞ et qui élèvent la fonction diélectrique. Le bord de plasma que l'on observe est à relier à la fréquence plasma par $\tilde{\Omega}_p = \Omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$. Le tableau 3.34 présente les fréquences plasmas déduites de ce calcul et les fréquences du terme de Drude introduits lors des ajustements des spectres de réflectivité.

$\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$				
	$\tilde{\Omega}_p \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	ϵ_∞	$\Omega_p \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Omega_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
T = 4 K	5900 ± 200	$6,43 \pm 0,2$	14960 ± 750	7930 ± 200
T = 300 K	5830 ± 200	$6,83 \pm 0,2$	15250 ± 750	11800 ± 200

$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$				
	$\tilde{\Omega}_p \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	ϵ_∞	$\Omega_p \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Omega_D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
T = 10 K	6680 ± 200	$4,60 \pm 0,1$	14330 ± 600	14255 ± 100
T = 300 K	6650 ± 200	$4,60 \pm 0,1$	14260 ± 600	14780 ± 100

Tableau 3.34 : Valeurs de fréquence plasma calculées à partir du pic de la fonction de perte. Est également représenté la fréquence plasma de Drude Ω_D déterminé avec l'ajustement des spectres de réflectivité (figures 3.23 et 3.25).

De façon générale, les valeurs calculées de fréquence Ω_p sont plus importantes que celles déterminées par l'ajustement Ω_D . Ceci s'explique par le fait que la valeur de fréquence de plasma Ω_p déterminée à partir de la fonction perte prend en compte d'autres contributions comme la bande MIR. Cette dernière s'observe particulièrement dans la fonction perte (figure 3.33) où elle modifie la largeur à mi-hauteur de la fonction. L'augmentation de cette largeur à mi-hauteur suit l'augmentation de l'intensité de la bande MIR (figures 3.23 et 3.25).

Il semblerait que cette fréquence plasma soit indépendante de la température. Il faut être toutefois prudent à cause de l'incertitude assez élevée sur la détermination de Ω_p .

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

A cause de cette importante incertitude, le calcul ici effectué de Ω_p est très quantitatif. La fréquence plasma utilisée dans les équations (3.58) et (3.59) ne sera pas déterminée à partir de la fonction perte.

L'autre technique utilisée pour déterminer la fréquence plasma est basée sur le calcul du poids spectral et des règles de somme. Le poids spectral correspond à un nombre effectif de porteurs. Il se calcule en déterminant l'intégrale :

$$W(w_1; w_2; T) = \int_{w_1}^{w_2} \sigma'(\omega) d\omega \quad (3.60)$$

En calculant l'intégrale de $[0; \omega_c]$, la valeur de $W(0; \omega_c; T)$ est proportionnelle au nombre de porteurs de charge participant à la réponse du système jusqu'à la fréquence de coupure ω_c à la température T .

D'autre part, les relations de Kramers-Krönig permettent de déterminer des règles de somme [Kramers1927; Kronig1926]. Celles-ci peuvent s'appliquer à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et à la conductivité $\sigma(\omega)$, en considérant à hautes fréquences que le système correspond à un gaz de charges libres selon le modèle de Drude. La fréquence plasma Ω_p est fonction de la densité totale des charges. Autrement dit, quand $\omega \rightarrow \infty$, l'équation (3.42) s'écrit :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.61)$$

où

$$\Omega_p^2 = \frac{N_{\text{eff}} \cdot e^2}{\varepsilon_v m^*} \quad (3.62)$$

Dans ce cas N_{eff} correspond à la densité totale des charges. Une règle de somme obtenue à partir des relations de Kramers-Kronig est :

$$\int_0^\infty \omega \cdot \varepsilon''(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \Omega_p^2 \quad (3.63)$$

en utilisant la relation entre conductivité et fonction diélectrique : $\sigma'(\omega) = \varepsilon_v \cdot \varepsilon''(\omega) \cdot \omega$, on peut écrire :

$$\frac{1}{\varepsilon_v} \int_0^\infty \sigma'(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{N_{\text{eff}} \cdot e^2}{\varepsilon_v m^*} \quad (3.64)$$

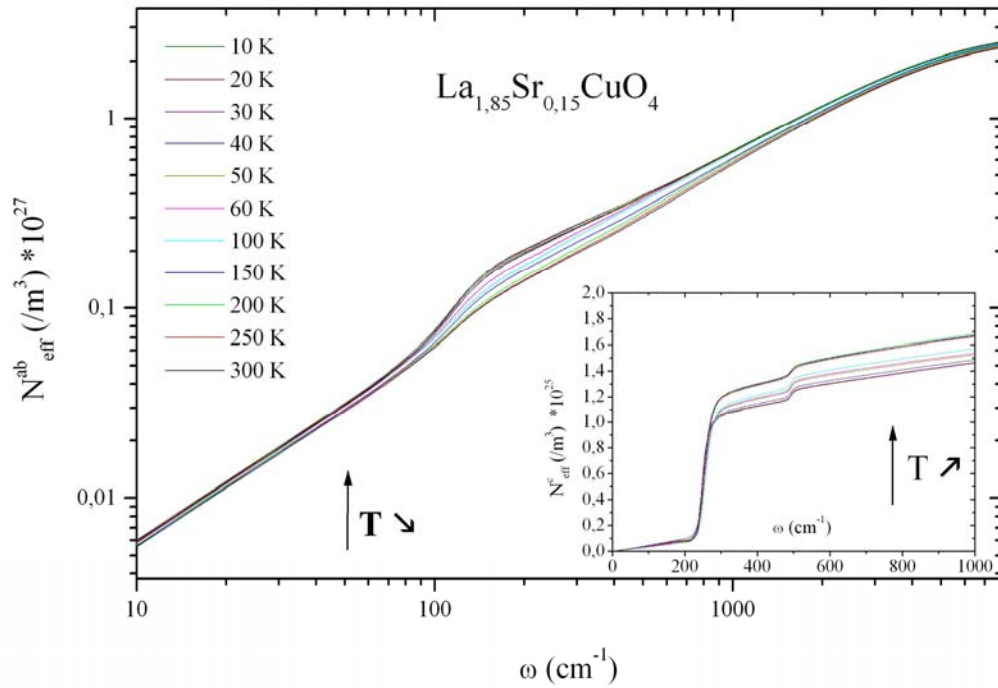
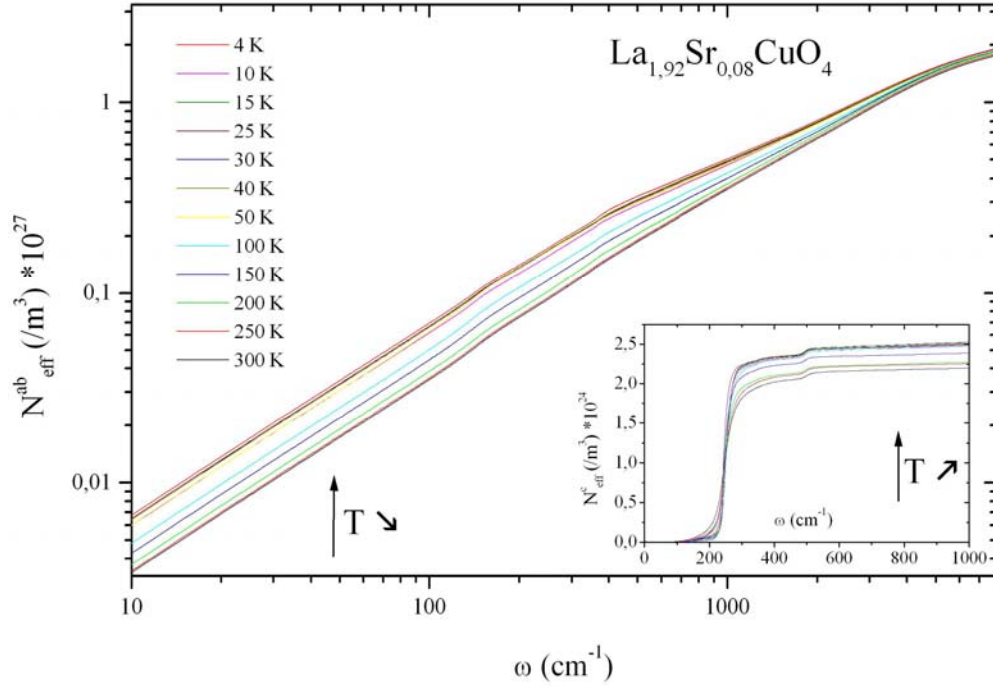
En calculant le poids spectral, jusqu'à la fréquence de coupure ω_c , on en déduit que la densité des porteurs de charge à ω_c vaut :

$$N_{\text{eff}} = \frac{2 \cdot m^*}{\pi \cdot e^2} \int_0^{\omega_c} \sigma'(\omega) d\omega \quad (3.65)$$

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

On peut déduire la fréquence plasma de l'ensemble des porteurs de charge présents à ω_c en utilisant l'équation (3.62).

Les figures suivantes représentent l'évolution de la densité des porteurs (poids spectral) dans les plans **ab** pour les deux échantillons ici en fonction de la température :



Figures 3.35 et 3.36 : Evolution du nombre de la densité des porteurs de charge dans les plans ab en fonction de la température pour $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (3.35) et $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (3.36). En insert est représenté la densité suivant l'axe c.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

La densité de porteurs évolue de façon plus marquée en fonction de la température pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$. La « bosse » observée vers 200 cm^{-1} pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ s'explique par la surestimation de l'intensité du phonon optique $\text{Eu}(2)$ lors des ajustements.

Nous avons vérifié pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ que les transitions liées aux transferts de charge s'effectuent dans l'intervalle d'énergie de 1 à 1,5 eV (8000 à 12000 cm^{-1}) (figure 3.24) en accord avec des résultats déjà obtenus et présentés sur la figure 3.2. La fréquence plasma va donc être déterminée en prenant comme fréquence de coupure 8000 cm^{-1} pour s'assurer que les contributions liées aux transferts de charge ne sont pas prises en compte dans notre calcul.

La figure 3.37 présente l'évolution de la fréquence plasma déduite du calcul de la densité de porteurs à 8000 cm^{-1} en fonction de la température.

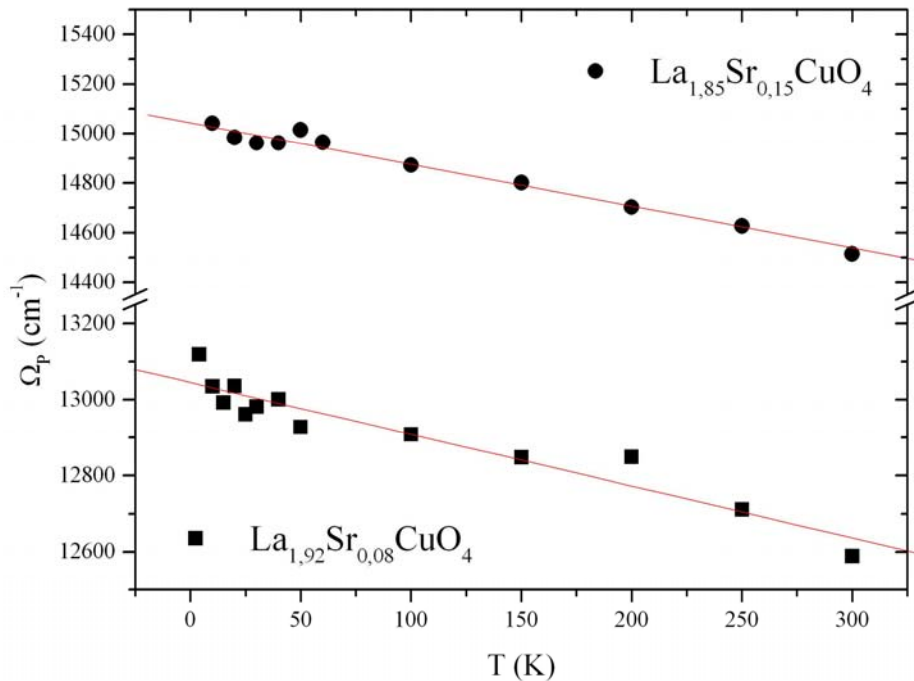


Figure 3.37 : Evolution de la fréquence plasma déterminée à partir de la densité des porteurs (Figures 3.35 et 3.36) pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ en fonction de la température.

La variation de la densité des porteurs (et donc de la fréquence plasma) est linéaire en fonction de la température. Plus la température diminue, plus les valeurs sont importantes en accord avec l'augmentation du poids spectral. L'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, plus dopé avec une concentration de porteurs plus importante montre évidemment des plus fortes valeurs de fréquence plasma.

Si on devait comparer cette fréquence plasma avec les fréquences de Drude obtenues par les ajustements de réflectivité, on s'aperçoit que les valeurs ici obtenues sont plus grandes, un taux de porteurs plus important en est l'explication. D'autre part, l'évolution en température est assez différente car aucune dépendance linéaire de Ω_D en fonction de la température n'a été obtenue au cours des ajustements.

Maintenant que la valeur de la fréquence Ω_P est déterminée, nous allons pouvoir déterminer l'évolution du taux de diffusion et de la masse effective des porteurs suivant les équations (3.58) et (3.59).

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Dans le modèle à une composante, on ne considère qu'un seul type de porteurs pour traduire l'évolution à faible fréquence (Drude dans le modèle à deux composantes) et l'épaulement à plus haute fréquence (Bande MIR dans le modèle à deux composantes). Par conséquent, pour le calcul de $1/\tau$ et m^*/m nous avons retiré de la fonction diélectrique toutes les contributions autres que celles liées à Drude et à la bande MIR : c'est à dire les phonons optiques visibles et les transitions liées aux transferts de charge.

La figure 3.38 montre un exemple des courbes partie réelle σ' et imaginaire σ'' de la conductivité obtenues à partir des ajustements présentés dans le paragraphe précédent.

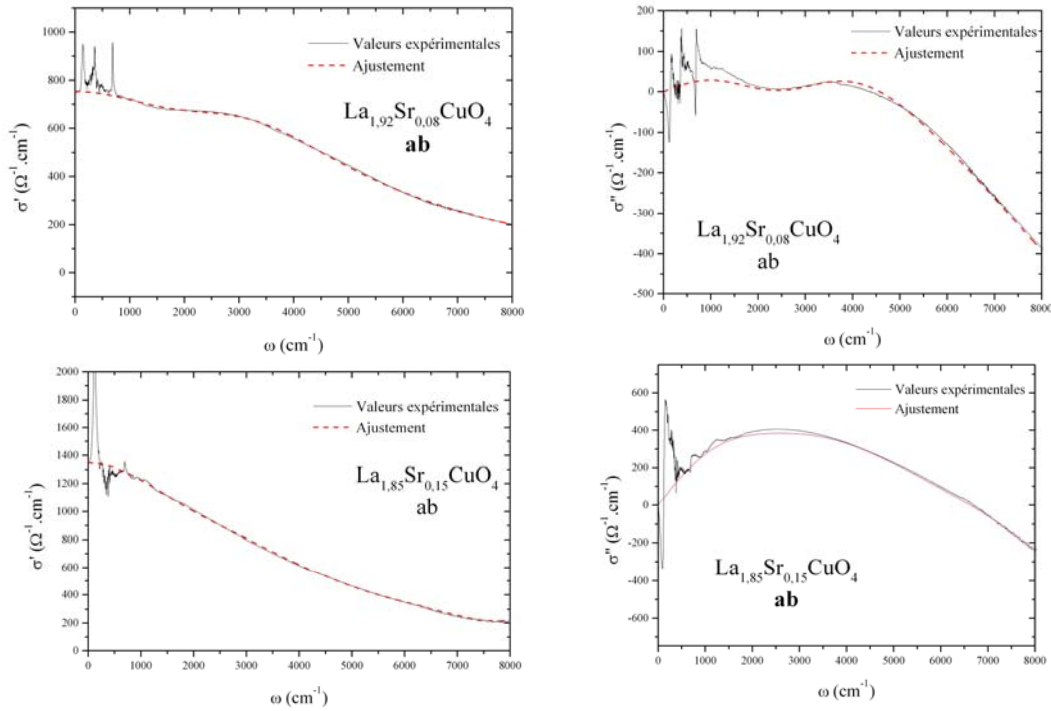


Figure 3.38 : Ajustements de $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (partie supérieure) et $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (partie inférieure) de la partie réelle σ' (gauche) et de la partie imaginaire σ'' (droite) à $T = 300$ K. La contribution des phonons et des transferts de charges ont été ici retiré.

Une fois l'ensemble des courbes déterminées, nous avons calculé le taux de diffusion et la masse effective à faible fréquence. Les résultats obtenus pour l'échantillon $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ sont présentés dans la figure 3.39 et ceux pour $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ dans la figure 3.40.

La différence entre les deux échantillons est flagrante : en fonction de la température pour l'échantillon optimalement dopé, le taux de diffusion et de la masse effective à basse fréquence évoluent peu.

Quant à l'échantillon sous-dopé, il présente un changement notable du comportement de ces deux valeurs en dessous de la fréquence $\omega \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ pour le taux de diffusion et $\omega \approx 1800 \text{ cm}^{-1}$ pour la masse effective. La température à partir de laquelle cette diminution apparaît sert de définition à la température du pseudo-gap T^* . Au regard du graphe 3.39, on s'attend à une température de pseudo-gap T^* légèrement supérieure à l'ambiante vers 350 à 400 K. Néanmoins, il faudrait des données supérieures à 300 K pour conclure sur la valeur de T^* . Au fur et à mesure que la température diminue, la décroissance augmente graduellement et n'est plus (ou peu) modifiée dès que $T < T_c$.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Startseva et al. [Startseva1999] ont étudié deux échantillons proches de l'optimum : $\text{La}_{1,87}\text{Sr}_{0,13}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,84}\text{Sr}_{0,14}\text{CuO}_4$. Puisque les résultats montrent un comportement de pseudo-gap avec une température T^* supérieure à 400 K pour les deux échantillons, les auteurs en déduisent que la température T^* ne se confond pas avec la température critique T_c au dopage optimal. Ce résultat est en désaccord avec le notre. Soulignons que ces auteurs, contrairement aux résultats ici présentés, n'ont pas retiré la contribution des phonons optiques des plans ab qui apparaît en dessous de 1000 cm^{-1} et ont montré eux-mêmes qu'une contribution des phonons optiques de l'axe c était observable. Tajima et al. [Tajima2005] ont vérifié également que les pics présents entre 500 et 700 cm^{-1} sont expliqués par les phonons de l'axe c.

Un résultat intéressant est que le taux de diffusion et la masse effective n'évoluent plus pour les températures situées dans la zone supraconductrice. Ce résultat semblerait montrer qu'il existe une relation entre la phase supraconductrice et le pseudo-gap : soit la phase supraconductrice stoppe l'évolution de la décroissance, soit la décroissance tend vers la phase supraconductrice.

En extrapolant le taux de diffusion à fréquence zéro, on obtient respectivement pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ $1/\tau_0 \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$ et $1/\tau_0 \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Ces valeurs concordent avec celles obtenues par Startseva [Startseva1999].

Si on considère la fréquence ω_{ab} , la fréquence à partir de laquelle on observe la suppression du taux de diffusion qui vaut 1500 cm^{-1} pour $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$, on remarque qu'elle est deux fois plus grande que $\omega_c \sim 750 \text{ cm}^{-1}$, fréquence en dessous de laquelle on voit une évolution de la conductivité suivant l'axe c (figure 3.31a).

Nous avons également représenté l'évolution de la masse effective pour les deux échantillons étudiés. Comme Puchkov et al. [Puchkov1996] l'ont montré sur des composés YBaCuO et BSCCO et en accord avec les résultats de Startseva, il y a une augmentation graduelle de la masse effective dans la phase de pseudo-gap en fonction de la température. Pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, les variations de la masse effective sont faibles en fonction de la température et de la fréquence. Selon Gao et al. [Gao1993], l'évolution de la masse effective (m^* proportionnel à m aux hautes fréquences) est en accord avec un scénario de liquide de Fermi marginal ou NAFL proposé par Varma et al. [Varma1989]. D'après eux, le comportement de m^*/m et de $1/\tau$ en fonction de ω est à relier à une interaction de Coulomb entre les porteurs et un large spectre d'autres excitations. A faible fréquence, les porteurs formeraient un nuage d'excitations de faible énergie qui serait responsable de l'augmentation de la masse effective. Ce nuage ne pourrait pas suivre le mouvement rapide des porteurs à plus hautes énergies. Ce résultat met en évidence un couplage entre les porteurs et d'autres excitations du système.

Gao et al. se sont également intéressés à l'évolution du taux de diffusion en fonction de la température sur un film mince. Selon ces auteurs, l'échantillon étudié est optimalement dopé. Cependant ils observent une décroissance du taux de diffusion à basse fréquence. Leur température critique obtenue proche de 30 K et leur résultat contraire au notre semblerait montrer qu'ils ont surestimé le dopage de leur échantillon, et que celui serait en fait sous-dopé.

Nous observons dans notre étude un comportement particulier de la masse effective et du taux de diffusion dans l'échantillon sous-dopé que nous attribuons à la phase de pseudo-gap. Comment relier notre résultat à la phase de pseudo-gap ? Selon le modèle RVB (§ 1.4.2.1), il y a supraconductivité lorsqu'il y a, à la fois, condensation de spinons et holons. La température T^* correspondrait à la température de condensation de spinons, le pseudo-gap serait une phase de gap de spin et T^* viendrait se confondre avec T_c dans la partie sur-dopée. Par conséquent l'échantillon optimalement dopé, présenterait une phase de pseudo-gap, ce que nous n'observons pas : ce scénario ne semble pas correspondre à notre résultat.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

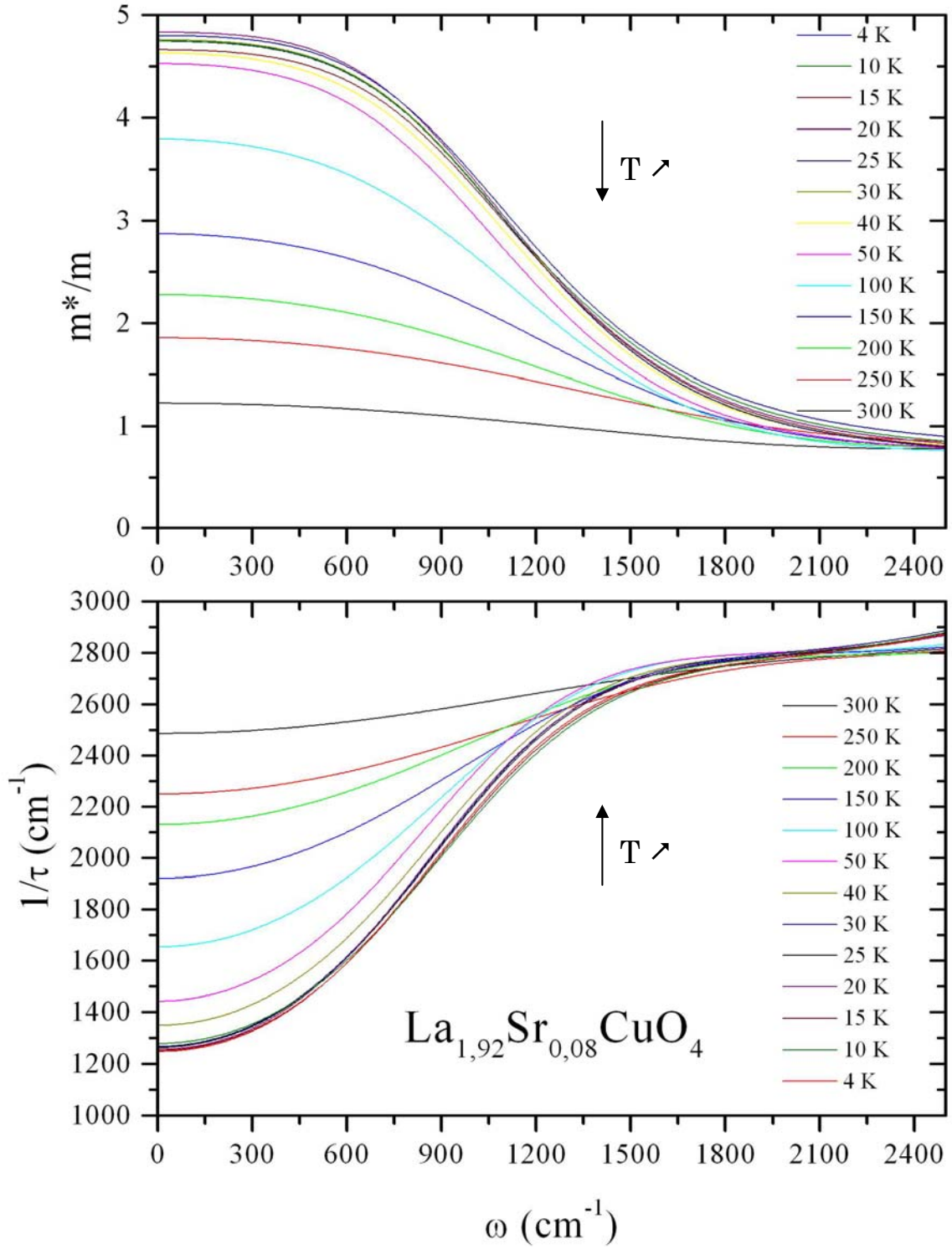


Figure 3.39 : (Haut) Evolution de la masse effective déterminée en utilisant l'équation (3.59). (Bas) Evolution du taux de diffusion en fonction de la fréquence déterminé par l'équation (3.58). L'échantillon $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ est sous-dopé.

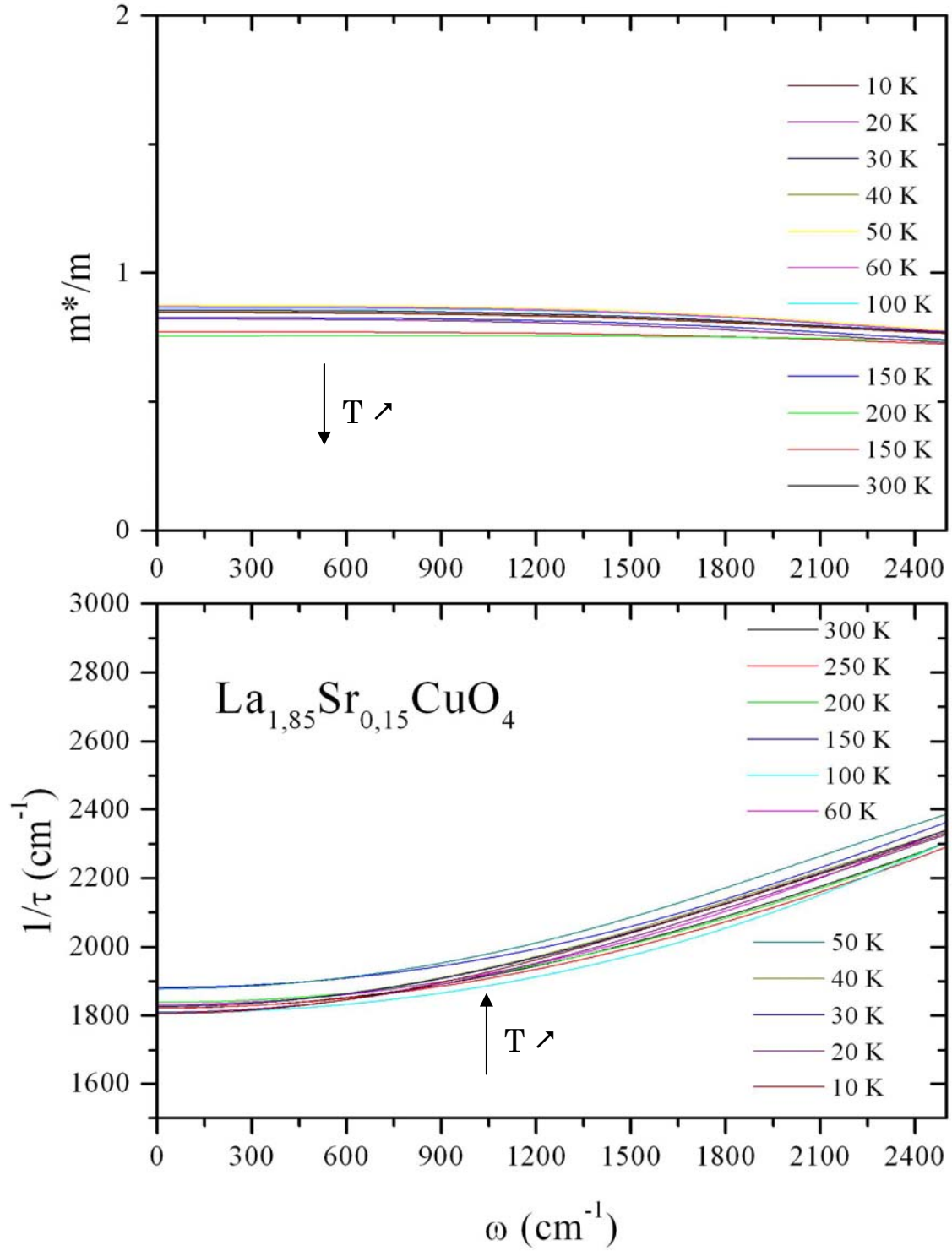


Figure 3.40 : (Haut) Evolution de la masse effective déterminée en utilisant l'équation (3.59). (Bas) Evolution du taux de diffusion en fonction de la fréquence déterminé par l'équation (3.58). L'échantillon $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ correspond au dopage optimal.

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Soulignons toutefois que certains travaux montrent que la phase de pseudo-gap s'étend dans la région sur-dopée dans des échantillons à base de lanthane [Häfliger2004].

Emery et Kivelson ont proposé dans la lignée de la théorie BCS que la phase de pseudo-gap correspondrait à un état d'appariement des paires supraconductrices mais sans cohérence de phase. Cette dernière est obtenue à T_c et on obtient alors la phase supraconductrice. Selon ces auteurs, on ne peut distinguer cette phase sans cohérence que dans les sous-dopés où la concentration des porteurs est faible. Dans un supraconducteur conventionnel, comme dans les composés sur-dopés pour les SHTc, où la concentration des porteurs est plus importante les fluctuations de phase se font moins ressentir. Ce scénario est en accord avec notre résultat. L'appariement des paires supraconductrices commencerait à T^* , augmenterait au fur et à mesure de la diminution de la température jusqu'à T_c où il y aurait cohérence de phase. Les porteurs qui s'apparient entraîneraient une augmentation du temps de relaxation τ et donc une diminution du taux de diffusion $1/\tau$. De même, l'appariement entraînerait une augmentation de la masse effective des porteurs. Dans l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ où la concentration des porteurs est plus importante, de telles fluctuations de phase sont plus difficiles à discerner et aucune manifestation n'est observée.

Nous n'observons pas de phase de pseudo-gap pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. La ligne T^* où s'ouvre la phase de pseudo-gap aurait la valeur nulle au point critique quantique pour la composition $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ en accord avec un modèle QCP (§ 1.4.1.1 Cf. Fig. 1.16).

3.4.7 Stripes

Selon Dumm et al. [Dumm2002], le pic observé en conductivité vers 50 cm^{-1} dans le composé $\text{La}_{1,275}\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ est associé à un ordre statique de stripes. Historiquement, c'est dans un composé LSCO dopé strontium néodyme que fut mis en évidence un ordre statique de stripes [Tranquada1995].

Les travaux de Lucarelli et al. sur $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x < 0,26$) ont montré un pic vers 30 cm^{-1} interprété comme une signature de mise en ordre de charges [Lucarelli2003]. Soulignons que ce résultat est discutable et peut être expliqué par une contribution de l'axe **c** dans les mesures des plans **ab** [Tajima2003].

Quoiqu'il en soit, notre appareillage ne nous permet pas de mesurer en dessous de 40 cm^{-1} . De plus, la détection du rayonnement FIR ($60 < \omega < 400 \text{ cm}^{-1}$) est faible et est d'avantage réduite par la présence du polariseur et des fenêtres du cryostat. Par conséquent, nos mesures sont fortement bruitées sur cet intervalle et nous ne pouvons pas observer de pics dans cette gamme de fréquence. Il nous est donc difficile d'associer des pics de très faible fréquence comme une signature de stripes dans cette étude.

Soulignons que des travaux effectués au laboratoire sur le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4,11}$ montrent des anomalies associées sur le spectre de conductivité optique à une signature de stripes statiques [Poirot-Reveau2002]. Dans ces travaux, les stripes sont assimilés à un concept de multipolarons. Les deux anomalies observées sont attribuées : (i) un changement de régime de polarons mobiles à polarons piégés (à 106 K) par abaissement de la température et (ii) un ordre combiné de charge et de spins mis en évidence, par ailleurs par d'autres méthodes expérimentales.

3.5 Conclusion

Nous avons mesuré les spectres de réflectivité entre 60 et 12000 cm^{-1} de deux échantillons $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: un sous-dopé de composition $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ et l'optimalement dopé de composition $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant les plans **ab** et l'axe **c** pour des températures allant de 4 K à 300 K. La température de transition supraconductrice vaut respectivement 28 K pour l'échantillon sous-dopé et 38 K pour le dopé optimum. Les mesures de réflectivité mettent en évidence clairement la forte anisotropie électronique avec des plans conducteurs **ab** montrant une chute de réflectivité plasma situé vers 7000 cm^{-1} et un comportement semi-conducteur de l'axe **c**. De façon générale, on observe une augmentation de la réflectivité en diminuant la température. L'ajustement des spectres par un modèle de Lorentz montre que la réflectivité suivant **ab** est composée d'un terme de Drude, d'une bande MIR et de trois phonons optiques visibles. La réflectivité mesurée suivant l'axe **c** est essentiellement composée de trois phonons optiques. Le spectre de réflectivité de l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ suivant l'axe **c** montre une chute de réflectivité plasma Josephson, signature de l'état supraconducteur qui disparaît au dessus de la température critique.

Nous avons déterminé la conductivité optique de ces échantillons en température à partir des spectres de réflectivité et des transformations de Kramers-Krönig. Les extrapolations à basses et hautes fréquences ont été déduites des ajustements précédentes. La conductivité de l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ est plus importante que celle de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ en accord avec un nombre plus important de porteurs dans l'échantillon optimalement dopé. La conductivité déterminée suivant l'axe **c** à basse fréquence est essentiellement gouvernée par les phonons optiques. Un premier résultat remarquable est que la conductivité de $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ augmente lorsque la température augmente. Ce comportement est anormal par rapport à un modèle de Drude classique où on s'attend à une augmentation de la conductivité avec la baisse de la température. En accord avec la littérature, on attribue ce comportement atypique à la phase de pseudo-gap.

Pour mettre en évidence cette phase suivant les plans conducteurs, nous avons « confronté » cette vision à deux composantes (Drude + MIB) à la vision une composante (Drude généralisé). Dans cette dernière, on suppose qu'il n'existe qu'un seul type de porteurs avec un temps de relaxation et une masse effective qui évoluent en fréquence. On a clairement mis en évidence, à basse fréquence, une évolution en température de la masse effective et du taux de diffusion pour l'échantillon sous-dopé ; évolution que l'on n'observe pas pour l'échantillon optimalement dopé.

L'ensemble de nos résultats confirmerait donc la présence d'un pseudo-gap pour l'échantillon $\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ que nous n'observons pas pour l'échantillon $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Autrement dit, la température T^* qui délimite cette phase de la phase de non-liquide de Fermi ne se confondrait pas dans la partie sur-dopée à la température de transition supraconductrice, mais juste avant l'optimum en accord avec un scénario de point critique quantique.

Néanmoins pour confirmer notre hypothèse, d'autres études doivent être menées. Dans un premier temps, une étude qualitative des données de taux de diffusion et masse effective des échantillons doit être entreprise afin d'obtenir des renseignements supplémentaires sur les phases en présence (dans un liquide de Fermi, $1/\tau$ est proportionnel à $(\hbar\omega)^2 + (\pi k_B T)^2$ [Puchkov1996 ; Pines1966]). De plus, une étude plus approfondie des données présentées dans les figures 3.25 et 3.26 donnera des informations sur la nature des porteurs (mobiles, fixes) et des autres types d'excitations (type phonons et polarons).

III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Ensuite, il faudrait étudier le magnétisme de ces composés. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la dynamique des charges et il serait intéressant de comparer ces résultats à la dynamique des spins.

La phase de pseudo-gap est à relier à une diminution des excitations électroniques de basse énergie. Une étude du spectre d'énergie par spectroscopie à effet tunnel et photo émission en angle pourrait donner des informations complémentaires.

Au niveau des échantillons, pour étudier une gamme plus large du diagramme de phase, il serait intéressant d'étudier des échantillons sur-dopés. L'étude de la dynamique des charges se révélerait particulièrement très intéressante sur l'échantillon $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ où il est attendu des stripes dynamiques. Dans cette continuité, des échantillons $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ dopés au néodyme et au zinc permettraient de conclure quant à la présence de stripes statiques où les « impuretés » piégeraient les stripes dynamiques. Enfin, une étude d'autres cuprates sous-dopés permettrait de conclure sur l'universalité de la phase de pseudo-gap.

Après avoir examiné le diagramme de phase température – taux des porteurs (T, p) à partir de mesures de spectroscopie infrarouge sur des composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, nous nous proposons d'étudier une autre famille de cuprates : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ pour comparer leurs comportements.

Pour cela, dans un premier temps, nous allons synthétiser des céramiques. Nous nous efforcerons d'élaborer des poudres homogènes en vue de faire croître des monocristaux. Des caractérisations chimiques mais également physiques permettront d'analyser les composés.

CHAPITRE IV

Etude de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

4.1 Synthèse par voie solide	103
4.1.1 Diffraction de rayons X	104
4.1.1.1 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la température	105
4.1.1.2 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du temps des calcinations	105
4.1.1.3 Influence du pastillage.....	106
4.1.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	107
4.1.3 Bilan de la voie solide.....	108
4.2 Synthèse par voie citrate modifiée.....	108
4.2.1 Diffraction de rayons X	110
4.2.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	111
4.2.3 Etude dilatométrique	112
4.3 Caractérisation des compositions dopées $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	114
4.3.1 Diffraction de rayons X	116
4.3.1.1 Influence du dopage en yttrium	116
4.3.1.2 Effet du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	119
4.3.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	121
4.3.3 Analyses EDS - WDS.....	122
4.3.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)	124
4.4 Mesures physiques.....	126
4.4.1 Mesures d'aimantation.....	127
4.4.1.1 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$..	127
4.4.1.2 Effet de la substitution du zinc sur site cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	128
4.4.2 Mesures de résistivité	130
4.4.2.1 Rappels.....	130
4.4.2.2 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$...	132
4.4.2.3 Localisation des états par le dopage	137
4.4.2.4 Effet de la substitution du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	141
4.4.2.5 Influence de la nature du dopant sur site calcium dans les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	149
4.5 Conclusion	152

4. Etude de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Introduction

Après s'être intéressé au diagramme de phase (T, dopage) de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ par une étude de conductivité optique d'un échantillon sous-dopé et de l'échantillon optimalement dopé; nous nous proposons maintenant d'analyser le diagramme de phase d'un autre cuprate : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ (Bi-2212). Pour faire varier le taux de porteurs, nous allons substituer des cations Y^{3+} sur les sites Ca^{2+} : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ou Bi[Y]-2212. Comme nous le montrerons, l'étude de ces composés est plus délicate car le dopage est plus difficile à contrôler que pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. L'effet de la substitution du zinc sur le site du cuivre dans les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ sera également abordé.

Pour comparer les résultats entre LSCO et Bi[Y]-2212, nous nous proposons de synthétiser des monocristaux. Pour la croissance cristalline, il est important de travailler avec des céramiques fortement homogènes. Ainsi dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la synthèse et la caractérisation de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Pour cela, dans un premier temps, nous comparerons deux voies de synthèse : la voie solide et la voie citrate modifiée. La qualité et l'homogénéité des échantillons sont des paramètres primordiaux pour les études physiques. Des caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à des analyses EDS et WDS ont été effectuées afin de s'assurer de l'homogénéité et de la stœchiométrie des poudres. La concentration en oxygène a été contrôlée par le biais d'analyses thermogravimétriques (ATG) et le comportement au frittage des poudres par des mesures dilatométriques.

Dans un deuxième temps, les propriétés physiques des céramiques seront étudiées à travers des mesures d'aimantation et des mesures de résistivité. Les données des mesures de résistivité seront approfondies afin d'analyser les propriétés de transport de ces céramiques.

4.1. Synthèse par voie solide

La voie solide est la voie la plus habituelle pour synthétiser des poudres de cuprates à base de bismuth. Les toutes premières poudres de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [Chu1988; Maeda1988] sont issues de cette voie de synthèse.

Elle consiste à mélanger des précurseurs sous forme de poudres d'oxydes et de carbonates : Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 et CuO . De nombreuses possibilités sont ensuite envisageables. Elles ont toutes en commun, une première calcination qui élimine les carbonates et préforme les phases voulues. Le temps et la température de cette calcination sont très variables selon les publications, généralement entre 700° et 800°C et de 12 à 24 heures. Ensuite, la poudre calcinée est broyée, et est parfois pastillée. La poudre ou la pastille est de nouveau calcinée, avec un temps et une température de recuit qui varient également en fonction des auteurs. En général, une durée de 24 heures avec une température légèrement inférieure à la fusion ($T_f \cong 880^\circ\text{C}$) sont utilisées comme paramètres de calcination.

Un protocole rigoureux d'élaboration a été proposé par Garnier et par Majewski [Garnier1999; Majewski1997]. C'est celui que nous suivrons pour nos synthèses voie solide. La première étape consiste à mélanger les poudres précurseurs. Afin d'obtenir une meilleure réactivité, les poudres sont mélangées dans un turbulatur avec des billes de zircone

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

et de l'isopropanol durant 12 heures à 120 tours par minute. La suspension résultante est ensuite séchée sous une hotte. Afin de s'assurer de l'évaporation totale de l'alcool et la décomposition des carbonates, une première calcination est effectuée à 700 °C pendant 24 h. La poudre est ensuite calcinée une deuxième fois à 860 °C pendant 12 h avec un broyage intermédiaire dans un mortier en agate. Une troisième calcination est effectuée à l'état de poudre ou sous forme de pastille toujours à 860°C pendant 12 heures. Toutes les calcinations sont faites sous air.

Les poudres utilisées sont : Bi_2O_3 (Aldrich© 99,99 %); SrCO_3 (Aldrich© 99,99%) ; CaCO_3 (Chempur© 99,99%), Y_2O_3 (Chempur© 99,99%), CuO (Aldrich© 99,99%) et ZnO (Chempur© 99,99%).

4.1.1. Diffraction de rayons X

Sur la figure 4.1 sont reproduits les diagrammes de rayons X des poudres obtenus après chaque étape du protocole cité ci-dessus.

Après la première calcination à 700°C, la poudre correspond à la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201 fiches JCPD-ICDD © No 41-1057; 46-0541; 46-0499; 46-0041; 45-315; 45-1057) symbolisée par « ○ ».

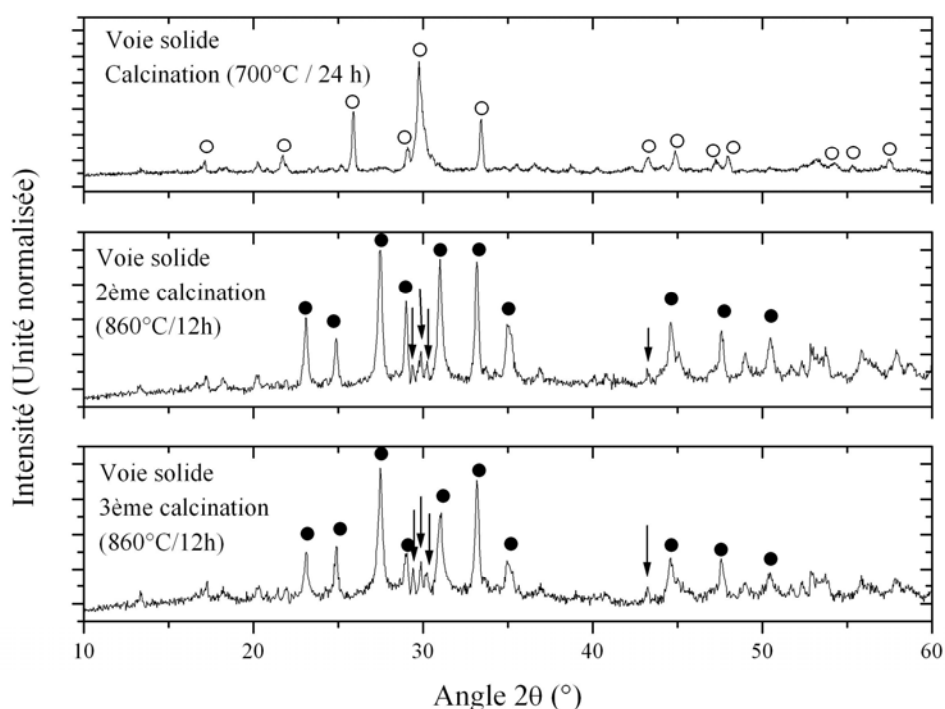


Figure 4.1 : Diagrammes RX obtenus après chaque calcination sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie solide. A 700°C, la poudre est essentiellement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+\delta}$ (symbole ○). A 860°C, les phases en présence sont $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole ●) et des phase Bi-Sr-Ca-O (indiquées par les flèches).

Le diagramme RX de la poudre résultante des trois calcinations montre que cette poudre est principalement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole « ● » sur le graphe et fiches JCPD-ICDD © No 40-0378; 41-0317; 46-0545; 46-0781; 79-2183). Cependant, quatre pics situés à environ $2\theta \sim 29,3^\circ$; $29,8^\circ$; 30° et 43° indiqués par les flèches restent non indexés dans la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ces pics correspondent à des phases dépourvues de cuivre

correspondant à $\text{CaSr}_3\text{Bi}_2\text{O}_{89}$; $\text{Ca}_{10,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Bi}_{14}\text{O}_{33}$ et $\text{Sr}_{8,5}\text{Bi}_6\text{Ca}_{2,5}\text{O}_{22}$ (fiches JCPD- ICDD © 49-0864 ; 48-0218 et 50-1731). Pour plus de clarté, nous appellerons ces phases Bi-Sr-Ca-O.

La figure 4.1 montre que la poudre obtenue en finalité n'est pas monophasée. Afin d'améliorer la pureté de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, nous nous sommes intéressés à l'influence de la température et du temps des calcinations sur poudre.

4.1.1.1 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la température

Pour suivre l'évolution de la composition des poudres en fonction de la température, les poudres ont été calcinées 4 fois : (i) 700°C / 24 h, (ii) 750°C / 12 h, (iii) 800°C/12h et (iv) 860°C / 12 h. Entre chaque calcination, les poudres sont broyées et analysées aux rayons X.

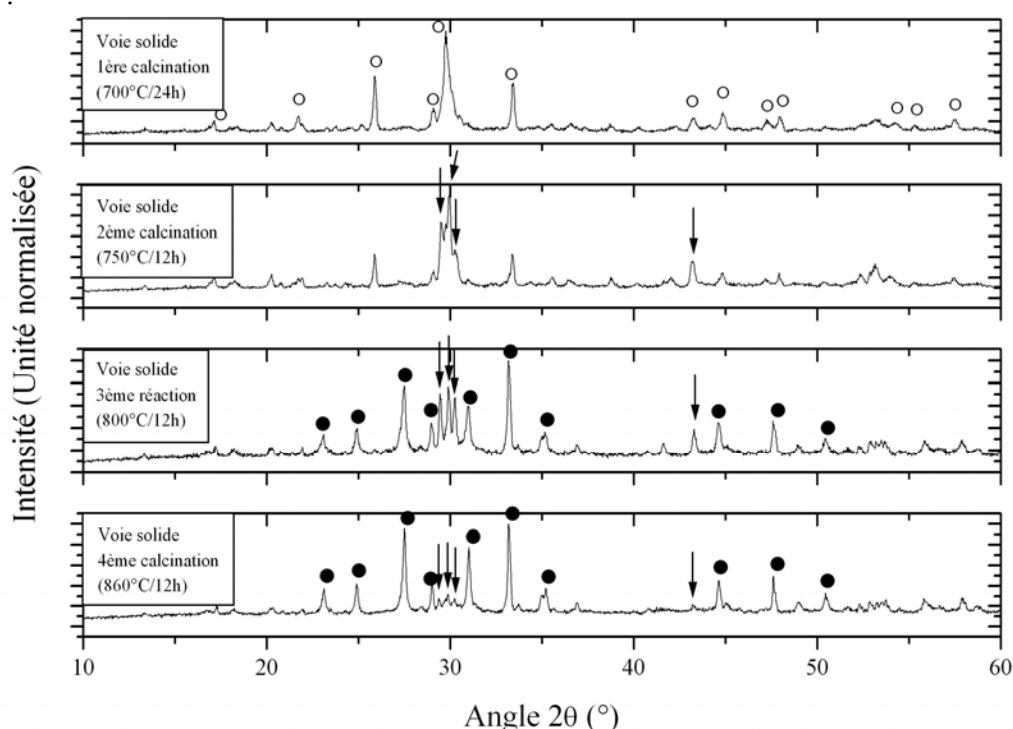


Figure 4.2 : Diagrammes RX obtenus après des calcinations successives à 700°C, 750°C, 800°C et 860°C avec broyage intermédiaire. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (○); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

L'évolution des phases de la poudre est présentée sur la figure 4.2. A 700°C, on retrouve la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. A 750°C, les phases Bi-Sr-Ca-O commencent à apparaître. A 800°C, la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ côtoie les phases Bi-Sr-Ca-O. Et à 860°C, on retrouve le même diagramme que celui-ci présenté dans la figure 4.1 avec une phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ majoritaire en présence des phases dépourvues de cuivre.

4.1.1.2 Evolution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du temps des calcinations

Pour éliminer les phases indésirables dépourvues de cuivre Bi-Sr-Ca-O présentées dans les deux figures précédentes, nous avons décidé d'augmenter le temps des calcinations. Si la diffusion des éléments est longue, un temps de calcination plus long devrait permettre d'obtenir une poudre de meilleure qualité. Voilà pourquoi, après la dernière calcination à 860°C pendant 12 heures, nous avons décidé de réitérer deux

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

calcinations à 860°C, pendant 50 et 100 heures respectivement. Entre les calcinations, un broyage est effectué. Sur la figure 4.3 sont représentées les diagrammes RX des poudres obtenus après chaque calcination.

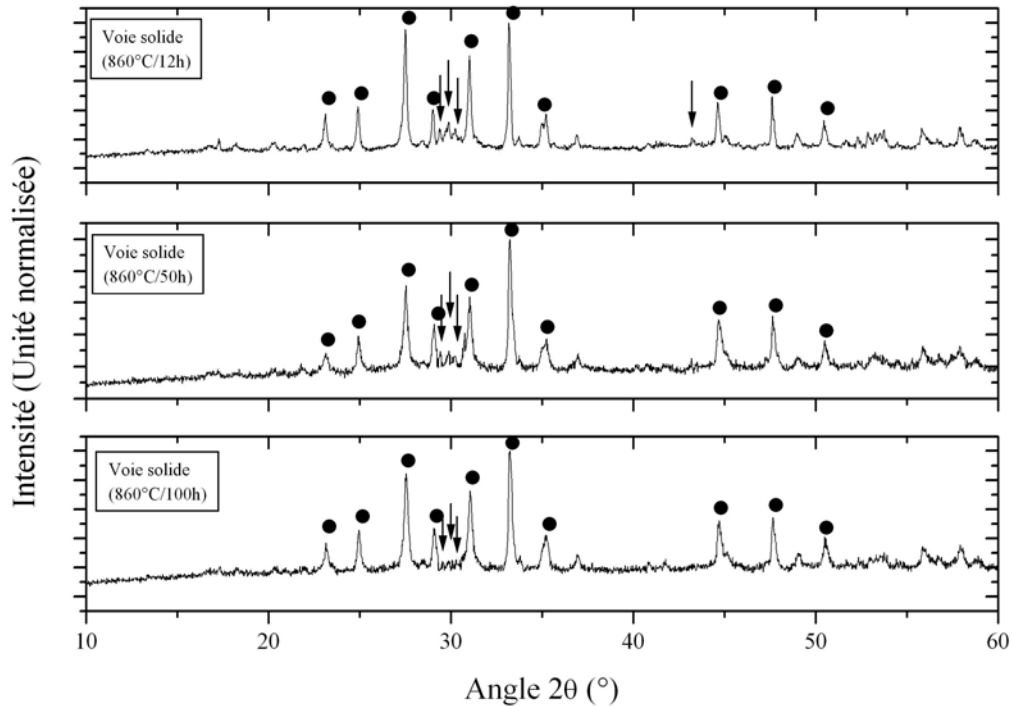


Figure 4.3 : Diagrammes RX obtenus après des calcinations successives de 12h, 50 et 100 h à 860°C avec broyage intermédiaire. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (○); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

On s'aperçoit que l'intensité des pics des phases Bi-Sr-Ca-O diminuent au fur et à mesure du temps de calcination. Au regard de la figure 4.3, nous en déduisons que, pour la voie solide, un temps de calcination de plus de 100 h est nécessaire pour élaborer une poudre avec une phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ quasi-pure.

4.1.1.3 Influence du pastillage

Pour améliorer la diffusion des éléments pendant les calcinations, et ainsi augmenter la vitesse de formation de la phase désirée, les poudres peuvent être calcinées à l'état de pastille.

Pour étudier l'influence du pastillage sur la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, une partie de la poudre a été uniaxialement compactée à 100 MPa dans une pastilleuse, puis pressée une seconde fois à 300 MPa dans une presse isostatique pour assurer un contact maximal des grains. Cette poudre a préalablement été calcinée deux fois suivant le traitement classique : 1) 700°C pendant 24 heures et 2) 860°C pendant 12 heures. La pastille est calcinée dans un four à 860°C pendant 12 heures, c'est à dire dans les mêmes conditions que la dernière calcination sur poudre.

La figure 4.4 compare les diagrammes RX des poudres broyées obtenus après la troisième calcination à l'état de poudre et à l'état de pastille.

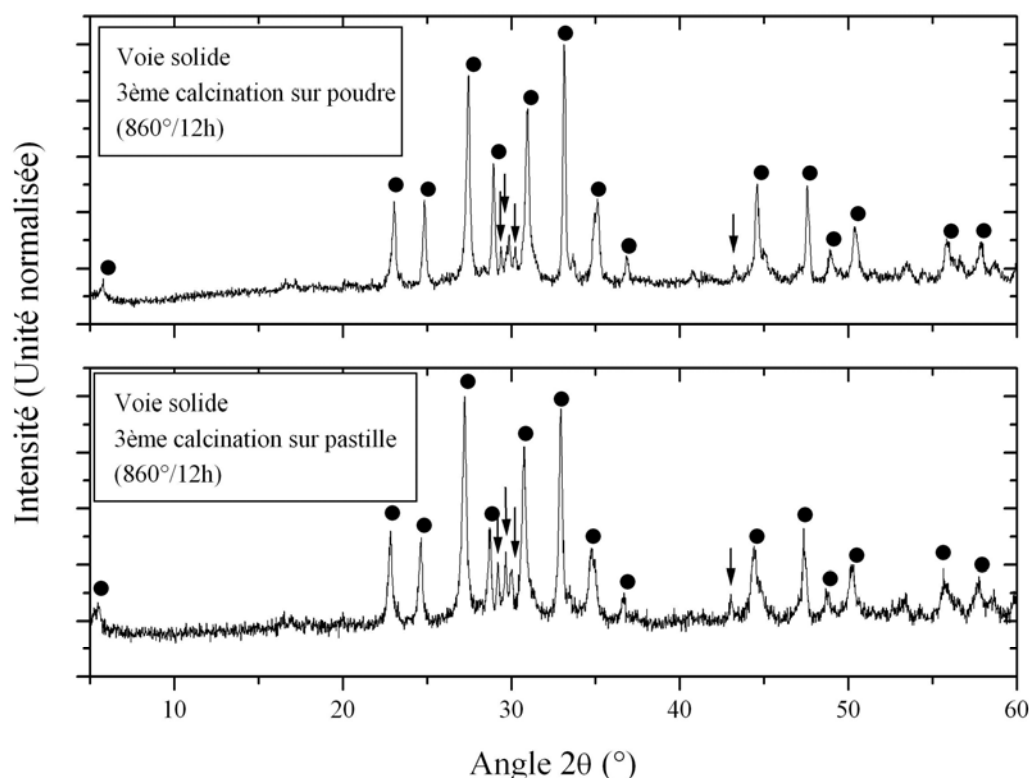


Figure 4.4 : Diagrammes RX obtenus après une troisième calcination sur poudre et sur pastille à 860°C pendant 12 heures. Les différents symboles correspondent aux phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (●) et Bi-Sr-Ca-O (flèches).

Aucune différence notable n'est observée et les phases dépourvues de cuivre demeurent présentes. Si il y a une meilleure diffusion des éléments pendant la calcination dans les pastilles, celle-ci n'empêche pas cependant, la formation des phases Bi-Sr-Ca-O. On en déduit que ces phases se forment facilement et sont stables.

4.1.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

L'analyse MEB a été effectuée à la fois en électrons secondaires (SE) et en électrons rétro-diffusés (BSE).

La poudre analysée a été calcinée trois fois (700°C/24 h ; 860 °C/12 h et 860°C/ 12h) avec des broyages intermédiaires.

La figure 4.5 présente un exemple type de microstructure de poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie solide. La poudre est essentiellement composée de grains plats (plaquettes) avec une distribution de taille allant du sub-micron à 5 microns. Cet aspect bidimensionnel des grains est bien connu des poudres à base de bismuth [Garnier1999; Mitchell1995]. Les flèches blanches indiquent des grains dont le contraste varie lors des vues en électrons rétrodiffusés. Ces grains pourraient correspondre aux phases secondaires dépourvues de cuivre mises en évidence lors de l'étude RX mais peuvent également être associées à des anomalies de croissance de grains. Leur taille sub-micronique ne permet pas une analyse de composition EDS.

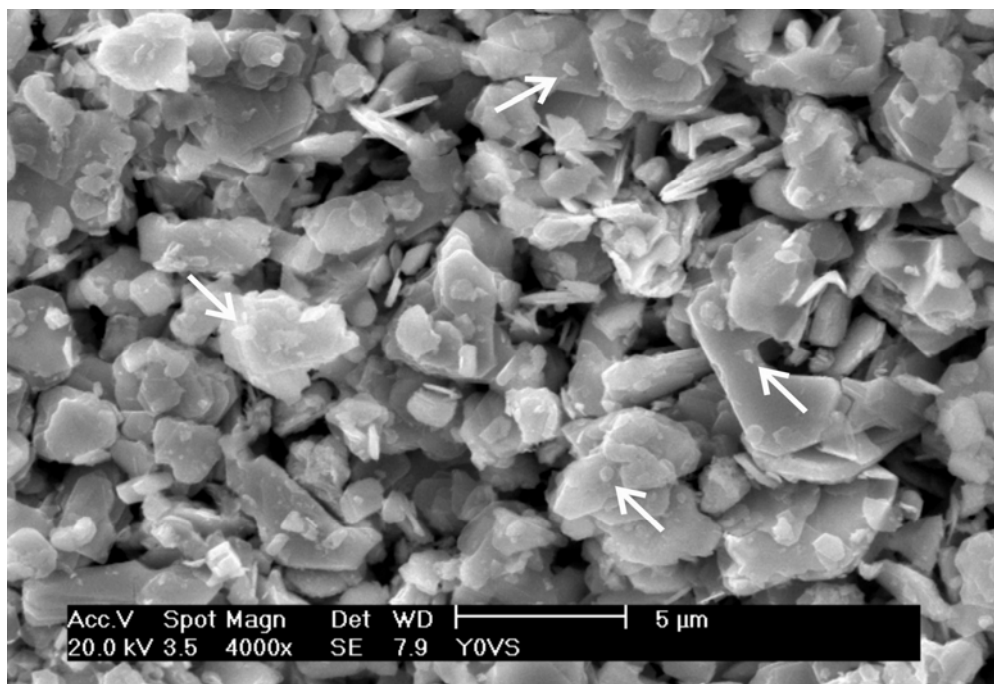


Figure 4.5 : Micrographie MEB (SE) caractéristique de poudre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisée par voie solide. Les flèches blanches indiquent des grains sub-microniques.

4.1.3 Bilan de la voie solide

Les deux types d'analyses de structure qui ont été effectuées sur ces échantillons, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage mettent en évidence des hétérogénéités de composition et de microstructure des poudres élaborées par voie solide. La difficulté à éliminer les phases secondaires à partir de cette voie de synthèse a également été mise en évidence par d'autres auteurs [Mimouni2002]. Nous avons montré qu'il se forme facilement des phases stables dépourvues de cuivre. Cela pourrait indiquer que la diffusion de l'élément cuivre lors des calcinations est plus difficile que celle des autres éléments lors de la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Dans le cadre de cette thèse où l'on se propose d'analyser différents concepts physiques du diagramme de phase (T, dopage) des cuprates, on se doit de mesurer des échantillons « propres » afin d'être affirmatif dans nos propositions. Puisque par voie solide, nous obtenons difficilement des poudres homogènes, nous nous sommes dirigés vers une autre voie d'élaboration : la voie citrate modifiée.

4.2 Synthèse par voie citrate modifiée

La synthèse par voie citrate modifiée consiste à obtenir des poudres par calcination d'un gel. Ce dernier est obtenu par une polymérisation tridimensionnelle d'une solution où sont mélangés les différents cations dans les proportions stœchiométriques souhaitées. L'intérêt de cette technique réside dans le piégeage homogène des cations mis en solution dans l'intégralité du volume du gel. Ainsi lors des calcinations, la diffusion des éléments est facilitée et conduit plus rapidement à la formation de la phase.

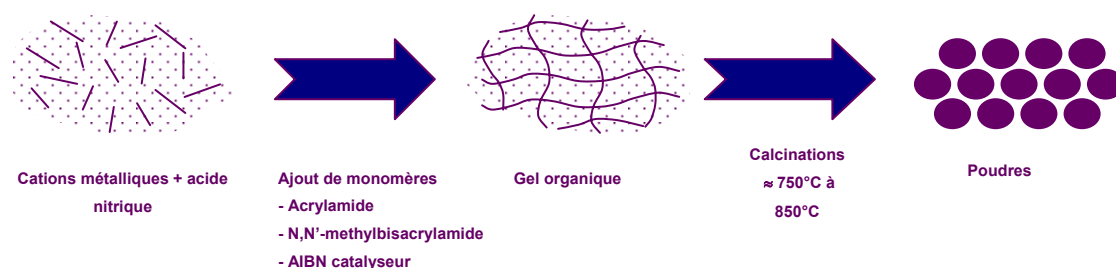


Figure 4.6 : Représentation schématique des différentes étapes de la voie citrate modifiée.

Ce procédé, mis au point par André Douy est applicable à de nombreux oxydes [Douy2001]. Les travaux effectués au laboratoire ont permis d'optimiser le nombre, les durées et les températures des calcinations pour la synthèse de céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Des solutions de nitrates $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sont préparées à partir de la dissolution des oxydes ou carbonates suivants : Bi_2O_3 (99.9 %, Prolabo), SrCO_3 (99 %, Chempur), CaCO_3 (99 %, Chempur) et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Merck). Ces solutions précurseurs sont ensuite mélangées selon la stœchiométrie : $[\text{Bi}]:[\text{Sr}]:[\text{Ca}]:[\text{Cu}] = 2:2:1:2$. Du citrate d'ammonium est rajouté pour complexer tous les cations. Le gel organique tridimensionnel est produit en rajoutant de l'acrylamide $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ (> 99 %, Merck) et du N,N'-méthylenediacrylamide $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$ (> 98 %, Merck). La polymérisation est amorcée par de l'AIBN α,α' -azoisobutyronitrile (>98 %, Merck) et se produit quasi-instantanément. Le gel obtenu est calciné à 400°C pendant 2 heures et 700°C pendant 8 heures pour éliminer les éléments organiques (azote et carbone). La première étape de deux heures à 400°C a pour but d'évaporer l'important volume d'eau présent dans le gel. Après un broyage, la poudre est calcinée une deuxième fois pendant 12 heures à 860°C. Ensuite, elle est de nouveau broyée et pastillée à 100MPa. La troisième et dernière calcination s'effectue sur cette pastille à 860°C pendant 12 heures. La pastille broyée constitue la poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie citrate modifiée.

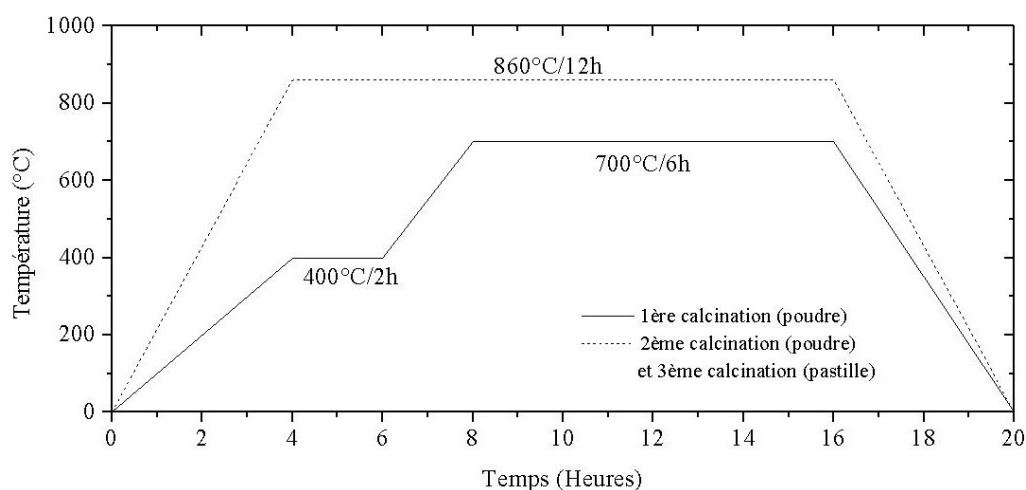


Figure 4.7 : Trois cycles de calcination de la synthèse par voie citrate modifiée.

Dans la suite, comme nous l'avons fait pour la poudre élaborée par voie solide, nous allons étudier sa structure et sa morphologie par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Nous nous efforcerons, à chaque point de l'étude, de comparer avec les résultats obtenus sur poudre synthétisée par voie solide.

4.2.1. Diffraction de rayons X

La figure 4.8 présente les diagrammes RX des poudres obtenus à la fin de chaque calcination présentée dans la figure 4.7.

A 700°C , la poudre se présente comme un mélange de phases de SrO “■” ; CuO “◇” et principalement de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ “○”. L’indexation a été établie à partir des fiches JCPD-ICDD © No 41-1057; 46-0541; 46-0499; 46-0041; 45-315; 45-1057 pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$; JCPD-ICDD © No 06-0520 pour SrO et JCPD-ICDD © No 65-2309 pour CuO .

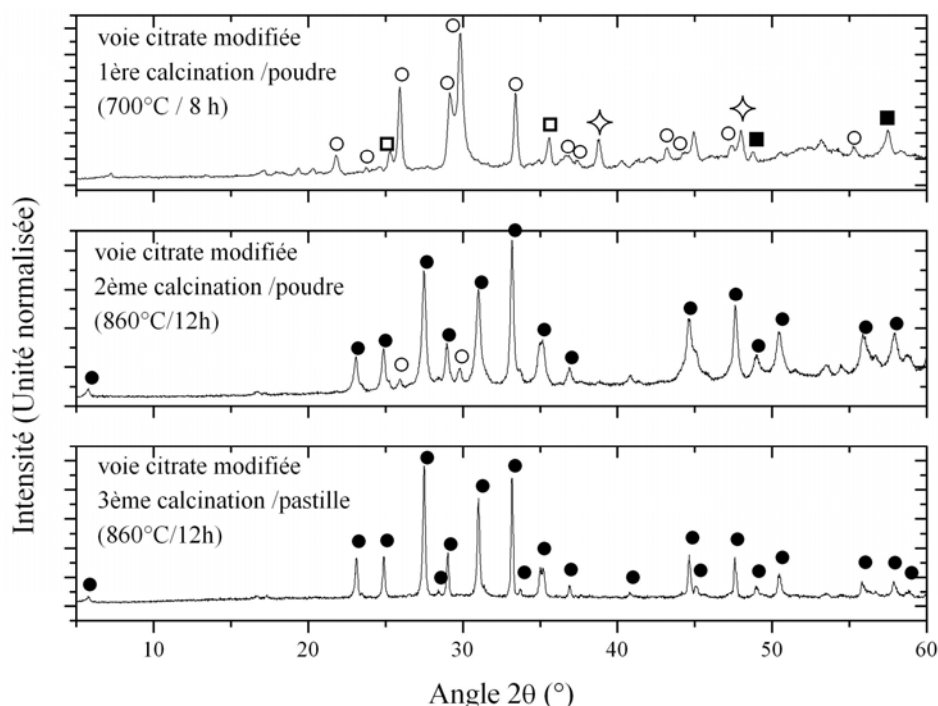


Figure 4.8 : Diagrammes RX obtenus après chaque calcination sur la poudre de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ élaborée par voie citrate modifiée. A 700°C , la poudre est essentiellement composée de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (symbole ○) mais les phases SrO (symbole ■) et CuO (symbole ◇) sont également identifiables. A 860°C , la phase majoritaire est $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (symbole ●).

Le diagramme RX de poudre obtenu après la deuxième calcination met en évidence deux phases : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. Les oxydes présents à la fin de la première calcination ont réagi pour former la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ dans un premier temps et à plus haute température $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Une troisième calcination à 860° pendant 12 heures permet d’obtenir une poudre où l’ensemble des pics obtenus est indexé par la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Pour comparer la cristallinité des deux poudres, les largeurs à mi-hauteur des pics $2\theta \sim 25,7^\circ$ (115) sont présentées à la figure 4.9. La largeur à mi-hauteur est environ deux fois moins grande pour la poudre issue de la voie citrate modifiée ce qui montre probablement une meilleure qualité cristalline de cette poudre, ainsi qu’une taille de grain moindre.

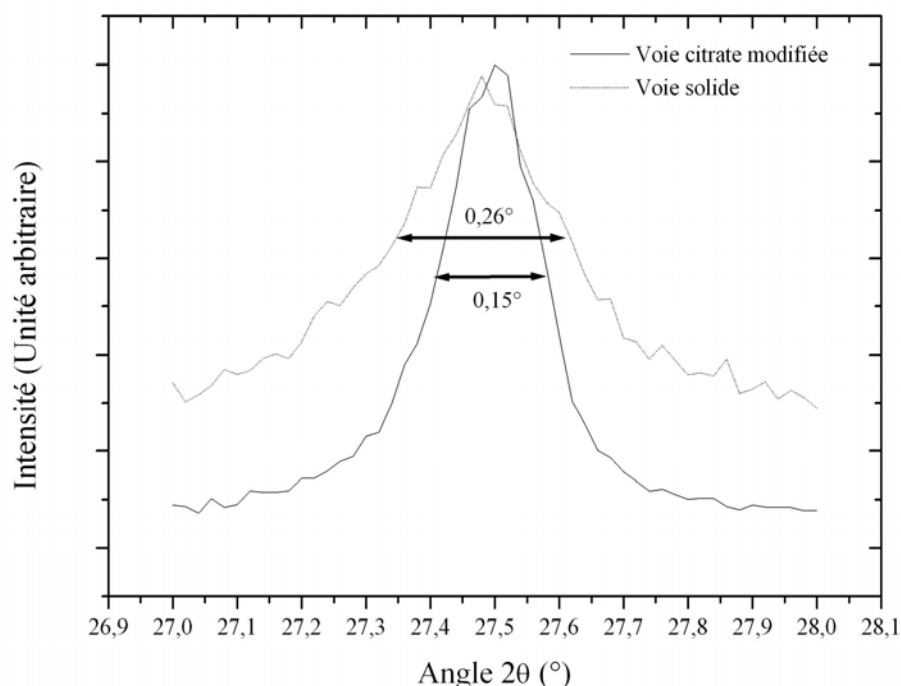


Figure 4.9 : Largeur des pics 20~27,5°(115) à mi-hauteur (FWHM full width at half maximum) observés sur les diagrammes RX des poudres élaborées par voie solide et citrate modifiée.

4.2.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Une micrographie caractéristique de la poudre synthétisée par voie citrate modifiée est présentée à la figure 4.10.

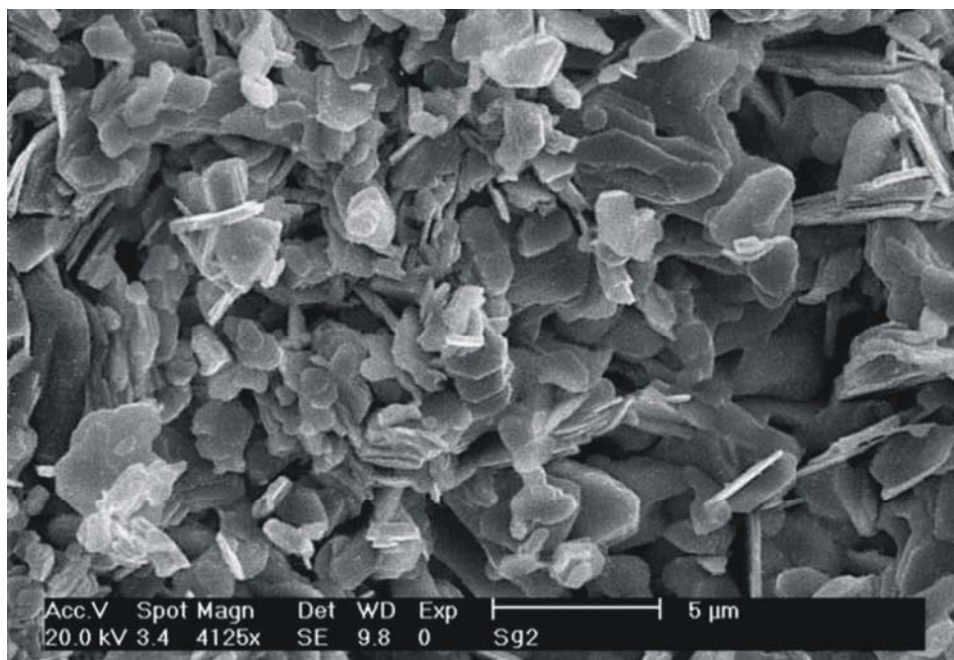


Figure 4.10 : Micrographie MEB (SE) caractéristique de poudre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisée par voie citrate modifiée.

On retrouve des grains bi-dimensionnels avec une taille moyenne comprise entre 1 et 5 microns. L'aspect des grains est plus régulier et homogène que celui observé sur la poudre issue de la voie solide. Ces études microstructurales confirment la meilleure homogénéité de cette poudre synthétisée à partir du procédé citrate modifié avec un temps de synthèse notablement réduit.

4.2.3 Etude dilatométrique

Pour des mesures physiques fiables et exploitables facilement, le matériau doit être dense. De plus, la croissance cristalline dans un four à image exige des barreaux d'alimentation faiblement poreux (Cf. chapitre 5).

Il est connu que les matériaux à base de bismuth sont difficiles à densifier et des techniques sophistiquées telles que des mises en forme de frittage-forgeage sont généralement utilisées [Garnier1999].

Dans cette étude, nous avons étudié le comportement au frittage via une étude dilatométrique. La dilatométrie consiste à suivre la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température (et/ou du temps) au cours d'un cycle thermique. Pour cela, l'échantillon est asservi à une canne dont on mesure le déplacement. Ce déplacement est proportionnel à la variation de longueur de l'échantillon, et traduit le retrait au frittage.

L'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 5 mm et de longueur 7 mm (ce qui correspond à 500 mg de poudre) et mis en forme par un pressage isostatique à 350 MPa, c'est à dire dans les mêmes conditions que la préparation des pastilles.

La figure 4.11 présente les courbes dilatométriques obtenues à partir de nos deux poudres pendant une montée de 5 heures à 870°C, un plateau de 2 heures et un refroidissement en 5 heures. La température de 870°C a été choisie car elle correspond à une température élevée tout en restant inférieure à la température de fusion ($T_f \sim 880^\circ\text{C}$).

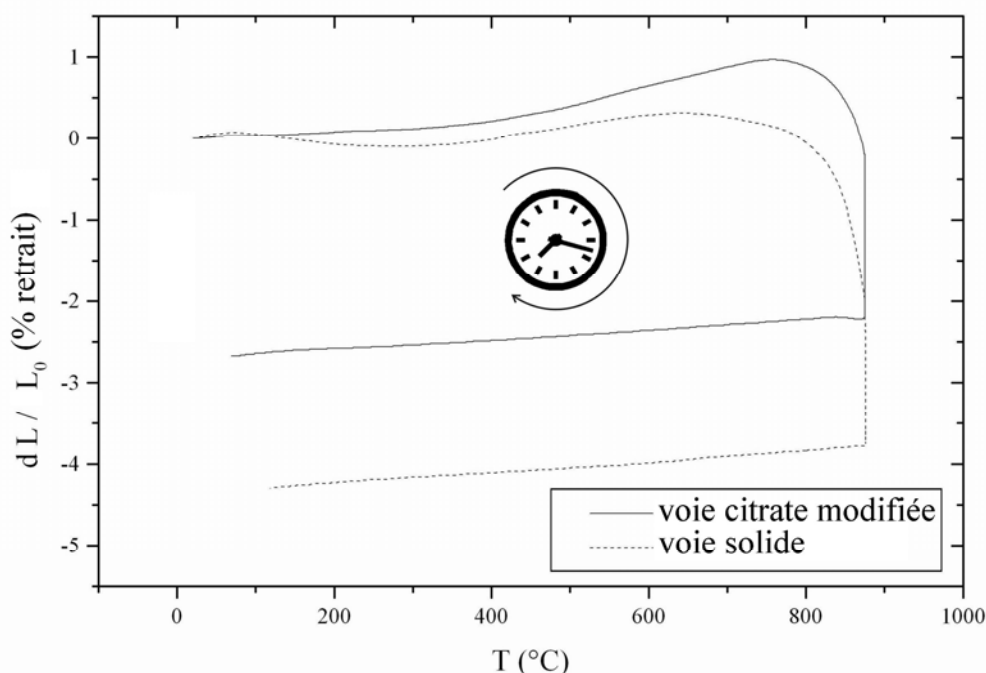


Figure 4.11 : Courbes dilatométriques de deux échantillons issus de la voie solide et la voie sol-gel. Le cycle suivi est : montée 5 heures, plateau 2 heures à 870°C et descente 5 heures.

Entre 350 et 800°C pour l'échantillon voie citrate modifiée ou approximativement 700°C pour l'échantillon voie solide, on observe une augmentation de la longueur de l'échantillon. Cela correspond à la rétrodensification des grains. Ce phénomène est régulièrement observé dans les grains bi-dimensionnels à base de bismuth où la dilation entraîne une augmentation du volume de l'échantillon. A partir de 800°C, le frittage apparaît : la diffusion atomique entre les grains se met en place et l'échantillon diminue en taille.

Le pourcentage de retrait final vaut, avec un plateau à 870°C pendant 5 heures, 2,5 % pour l'échantillon voie citrate et 4 % pour l'échantillon voie solide. Ces valeurs sont très faibles et montrent la difficulté de frittage de ces composés au bismuth. Le fait que le pourcentage de retrait soit légèrement plus important pour la poudre élaborée par voie solide que celle élaborée par voie liquide peut s'expliquer par la présence des hétérogénéités observées sur les diagrammes RX et les micrographies MEB. La présence des petits grains ou phases secondaires peut aider à une meilleure diffusion atomique et à une meilleure densification.

- Influence du temps et de la température de frittage

Les courbes que nous présentons sur la figure 4.11 ont été mesurées avec un temps de frittage de 2 heures et une température de 870°C. Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres temps et température de frittage. La figure 4.12 (a) présente les courbes dilatométriques obtenues à 870°C avec trois temps de frittage (2h, 12h et 100h). La figure 4.12(b) présente les courbes dilatométriques obtenues à 860°C, 870°C et 880°C avec un temps de frittage de 2 h.

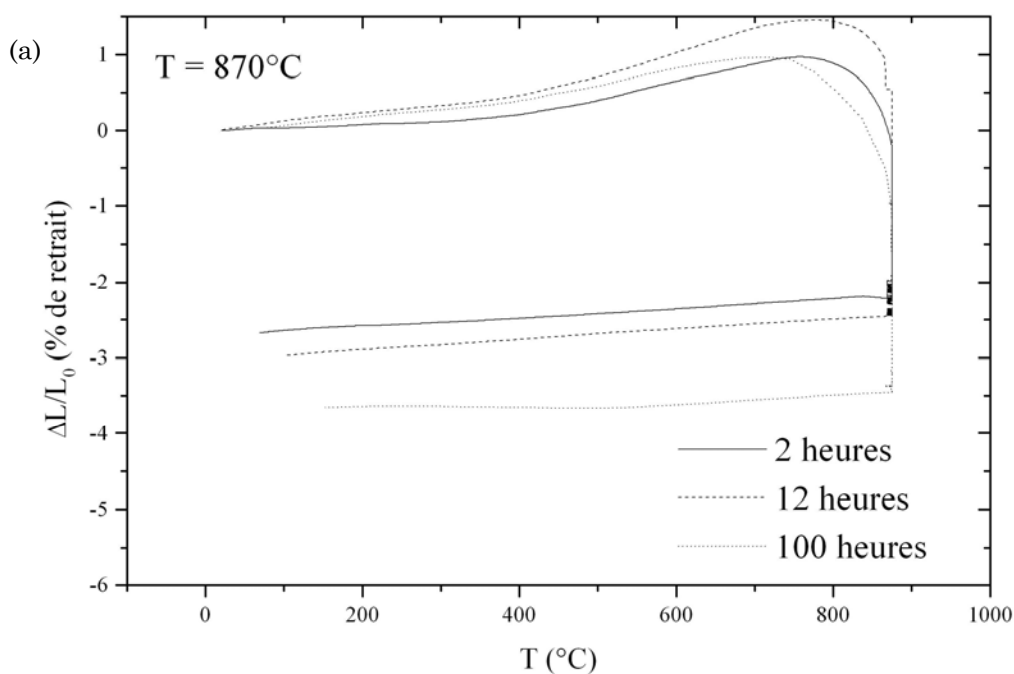


Figure 4.12 (a) : Evolution du pourcentage de retrait en fonction du temps de frittage.

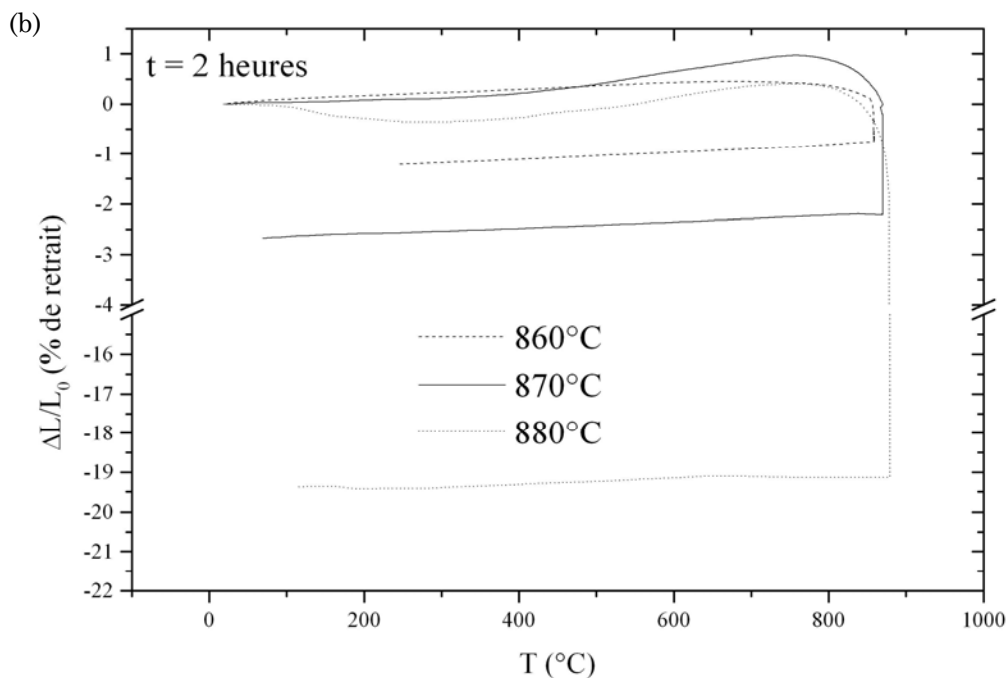


Figure 4.12 (b) : Evolution du pourcentage de retrait en fonction de la température de frittage.

En fonction du temps de frittage passant de 2h à 100 h de palier (figure 4.12(a)), on observe une légère augmentation du pourcentage de retrait final de 1 %. Cette très faible valeur traduit bien la difficulté de fritter ces composés à base de bismuth.

La figure 4.12(b) montre également une légère augmentation du retrait de 1 % entre 860°C et 870°C. A 880°C, un retrait de 20 % est obtenu. Mais le diagramme RX obtenu sur cette poudre après ce traitement montre que celle-ci s'est décomposée. La température de composition péritectique a été atteinte.

- Influence du dopage sur le frittage

Dans le prochain paragraphe qui s'intéressera à l'influence du dopage sur la structure des poudres, nous montrerons que l'insertion d'yttrium dans la structure entraîne une diminution de la taille des grains. En partant de cette constatation, nous nous attendions à une meilleure diffusion atomique durant le frittage que celle de la composition non dopée. Mais les retraits au frittage de l'ensemble de ces compositions sont comparables. Par conséquent, le dopage n'améliore pas le comportement au frittage et, dans l'ensemble, les composés au bismuth sont difficiles à densifier.

4.3 Caractérisation des compositions dopées

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons étudié la structure et la microstructure du composé non-dopé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur poudre. Deux voies d'élaboration ont été comparées, la voie solide et la voie citrate modifiée. Il en ressort que les poudres élaborées par voie citrate modifiée sont plus homogènes d'un point de vue

cristallographique et structural. C'est donc à partir de cette voie de synthèse que seront élaborées les compositions dopées. Le protocole suivi sera celui présenté dans le paragraphe 4.2. La seule différence sera au niveau du mélange initial des solutions où l'on rajoutera des solutions de nitrates $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans les proportions stœchiométriques voulues.

Comme nous l'avons expliqué dans le deuxième chapitre, l'introduction continue d'yttrium en substitution sur site calcium dans le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ entraîne une diminution des porteurs. Autrement dit, plus la concentration en yttrium est grande, plus le composé est sous-dopé. Voilà pourquoi dans la littérature, l'évolution de la température de transition supraconductrice de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est représentée en partant des concentrations les plus élevées en yttrium comme le montre la figure 4.13.

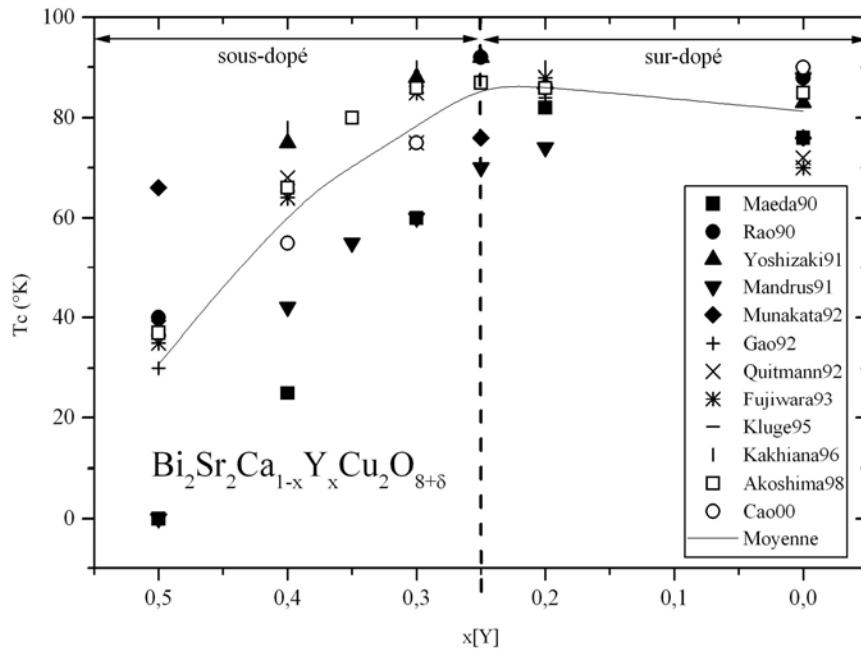


Figure 4.13 : Evolution de la température critique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium sur des échantillons polycristallins.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à quatre compositions dopées à l'yttrium, trois proches de l'optimum ($[x] = 0,125$) et une en limite de phase supraconductrice :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,25$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,35}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,35$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,40$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,50$).

Au niveau des échantillons substitués en zinc, nous avons synthétisé :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,25$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,33$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,64}\text{Y}_{0,36}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,36$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,40$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,65}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,45$; $y[\text{Zn}] = 0,06$).

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Le choix de cette concentration en zinc ($y \approx 0,06$) se justifie par rapport aux travaux d'Akoshima et al. [Akoshima1998] où ils observent une chute de la température critique, comme le montre la figure 4.14.

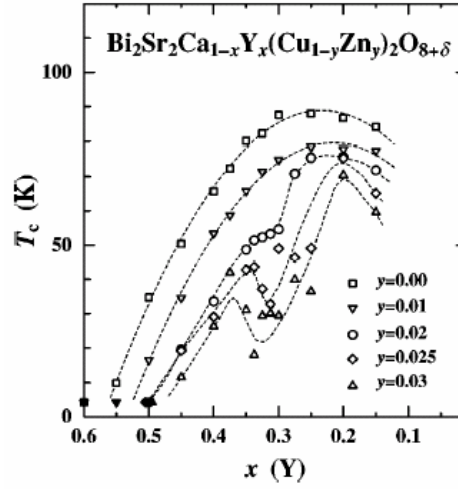


Figure 4.14 : Evolution de la température critique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. La dépression anormale observée à la composition $x \sim 0,3$ et $y \sim 0,03$ est attribuée à la présence de stripes statiques [Akoshima1998].

Pour compléter nos résultats sur l'effet du zinc ; deux autres échantillons ont été élaborés de composition :

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,08$).
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,70}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,90}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_{8+\delta}$ ($x[\text{Y}] = 0,30$; $y[\text{Zn}] = 0,10$).

4.3.1 Diffraction de rayons X

4.3.1.1 Influence du dopage en yttrium

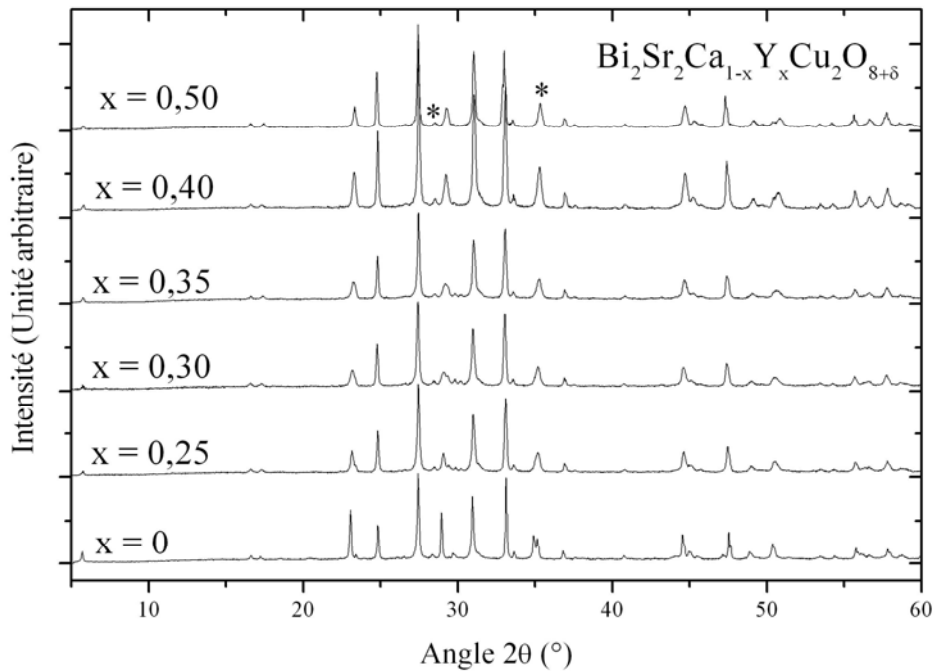


Figure 4.15 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les échantillons de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les étoiles indiquent deux pics de modulation.

La figure 4.15 présente les diagrammes RX obtenus sur les poudres $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ non substitués en zinc. Ils montrent que les poudres sont monophasées et que l'yttrium s'insère correctement dans la structure.

A partir de ces diagrammes RX, les paramètres de maille ont été déterminés. Comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la structure des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est relativement très complexe avec une structure modulée. Les diagrammes RX correspondants présentent deux types de réflexion : des réflexions principales qui correspondent aux pics de fortes intensités et des réflexions satellites d'intensité nettement plus faible traduisant le caractère de la modulation. Par conséquent, les paramètres de maille ont été déterminés à partir du logiciel Jana 2000¹ de Petricek Vavlav qui prend en considération les modulations.

En accord avec d'autres travaux [Grebille2001; Petricek1990], nous avons indexés les pics en introduisant le vecteur de modulation suivant : $q^* = \beta b^* + c^*$ où $\beta \sim 0,21$ et le groupe d'espace orthorhombique Bbmb ($0 \leq \beta \leq 1$). Les paramètres de maille calculés sont présentés dans la figure 4.16.

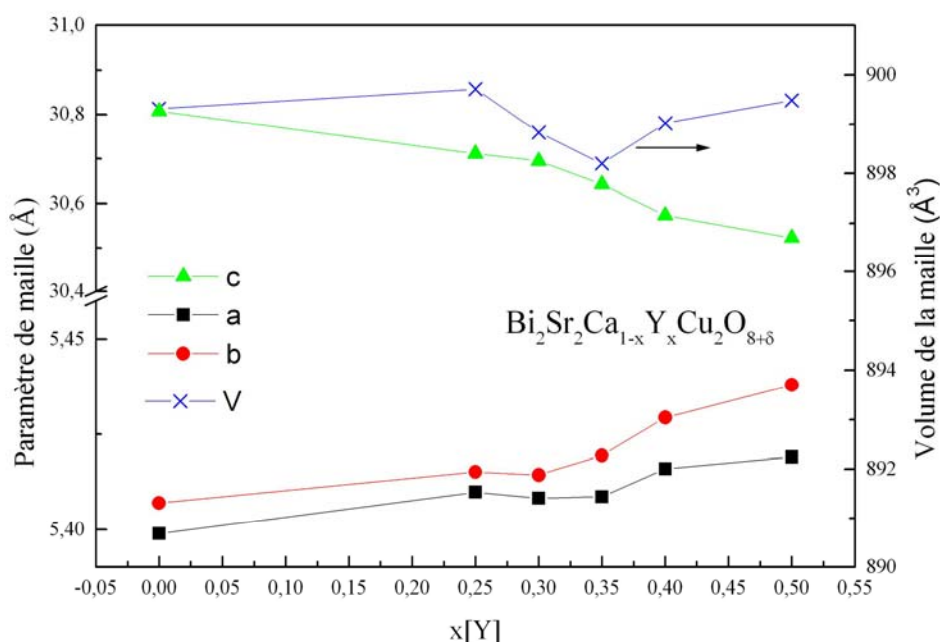


Figure 4.16 : Evolution du volume et des paramètres de maille pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium.

Le volume de la maille évolue peu en fonction du dopage, nous remarquons seulement qu'il y a une légère diminution pour une concentration d'yttrium compris entre 0,25 et 0,35.

Lorsque le dopage augmente, le paramètre **c** diminue. Cela est à relier au rayon ionique de l'yttrium $r(\text{Y}) \sim 1,04 \text{ Å}$ inférieur à celui du calcium $r(\text{Ca}) \sim 1,14 \text{ Å}$ [Shannon1976].

Au contraire, pour les paramètres **a** et **b**, on observe une légère augmentation. L'explication de cette augmentation est plus subtile. Le dopage à l'yttrium conduit à une diminution régulière du taux des porteurs p dans les plans conducteurs (**ab**). Or Inoue et al. [Inoue1989; Kendziora1992] ont montré que la longueur de liaison Cu^{2+}

¹ Disponible à la page Internet : <http://www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/jana.html>.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

$p - \text{O}$ était inférieure à $\text{Cu}^{2+} - \text{O}$. En augmentant la concentration en yttrium, on augmente le nombre de cations Cu^{2+} ce qui se traduit par une augmentation des paramètres **a** et **b**.

La figure 4.17 (a) présente la largeur à mi-hauteur des pics (00l) et (11l) en fonction de la concentration en yttrium. On n'observe pas d'évolution dans les directions (11l) (symboles vides) alors que les directions (00l) (symboles pleins) présentent des largeurs à mi-hauteur plus grandes pour les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,4$. Ce résultat montre qu'il existe plus de défaut suivant l'axe c pour ces compositions.

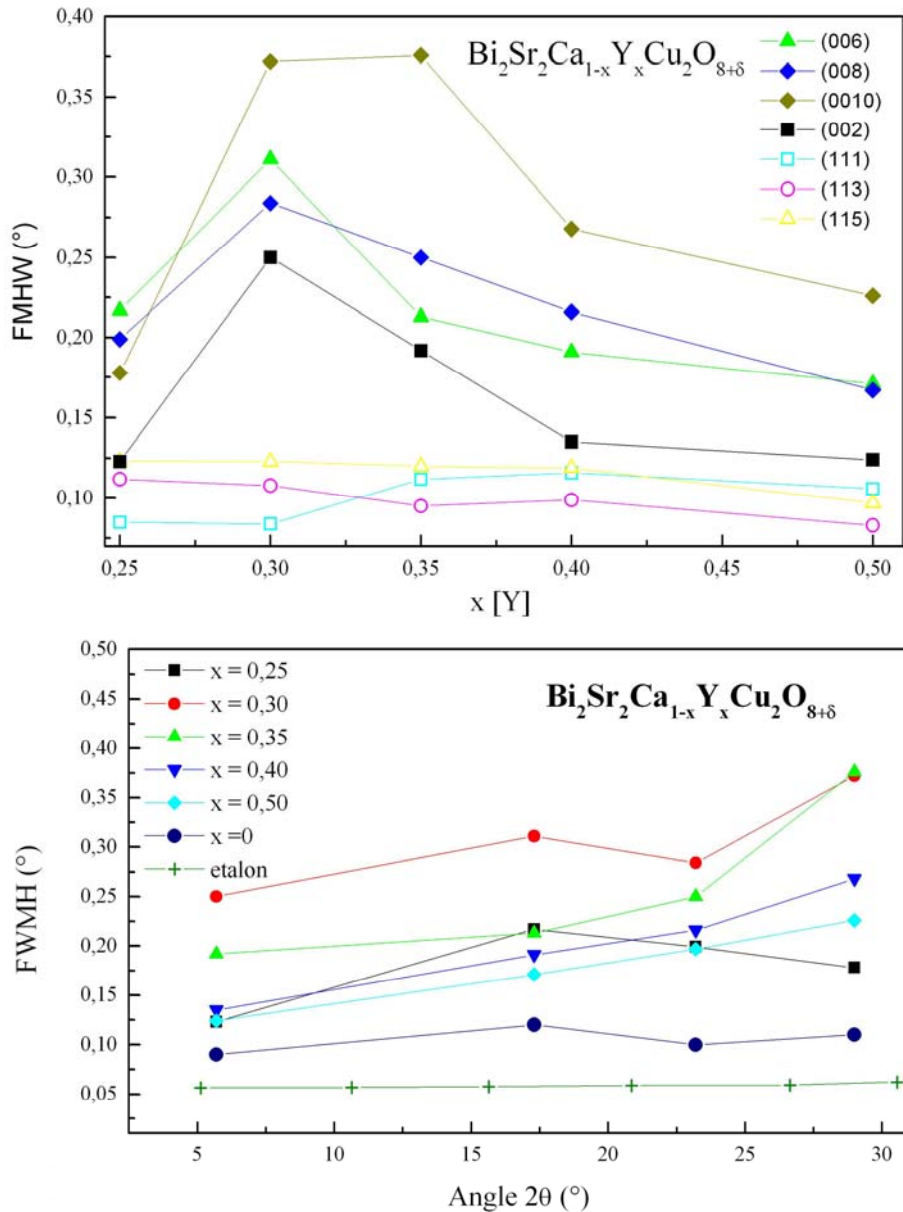


Figure 4.17 : (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics suivant les directions (00l) en symboles pleins et (11l) en symboles vides. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics entre 5° et 30°. Un diagramme RX de silicium a servi d'étalon.

La figure 4.17 (b) représente la largeur à mi-hauteur des pics compris entre 5 et 30°. Les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,35$ sont celles qui présentent les plus fortes valeurs. On en déduit que la cristallinité de ces deux compositions est plus mauvaise.

4.3.1.2 Effet du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Le taux de substitution en zinc sur site cuivre de nos compositions est très faible, compris entre $y = 0,06$ et $0,10$. Cette quantité est trop faible pour conclure sur la bonne insertion dans la structure car les diagrammes de diffraction X ne présentent pas les phases inférieures à 5 % de la composition. Nous ne montrerons pas ici les résultats concernant les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de zinc compris entre $y = 0,08$ et $0,10$. Nous nous intéresserons uniquement à l'étude des compositions avec $y = 0,06$.

La figure 4.18 représente l'évolution des diagrammes RX des poudres en fonction de la concentration en yttrium avec un taux de zinc fixe à $y = 0,06$.

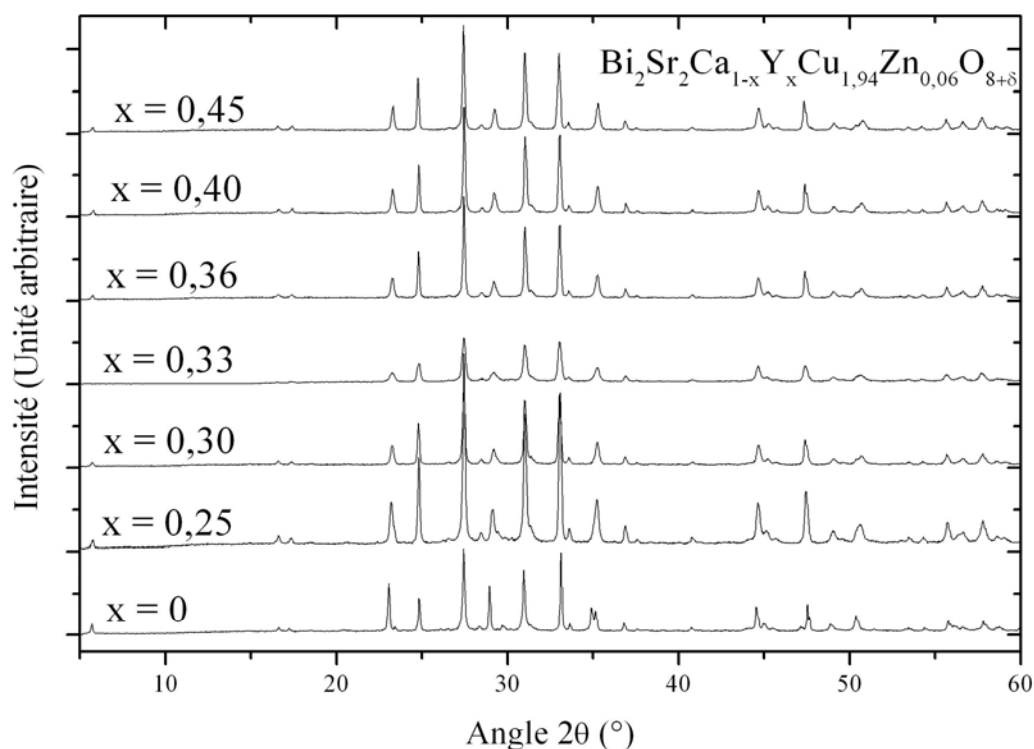


Figure 4.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

Les pics obtenus sont indexés par la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En utilisant le même vecteur de modulation et le même groupe d'espace, nous avons déterminé les paramètres de maille par la méthode présentée au paragraphe précédent.

Les résultats sont résumés dans la figure 4.19.

On retrouve l'évolution générale des paramètres de mailles observée sur les échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$: diminution du paramètre **c** et augmentation légère des paramètres **a** et **b**. Néanmoins, un résultat intéressant se situe pour les compositions comprises entre $x = 0,3$ et $0,4$ où on observe une diminution du paramètre de maille **b** accompagnée d'une augmentation du paramètre **a**.

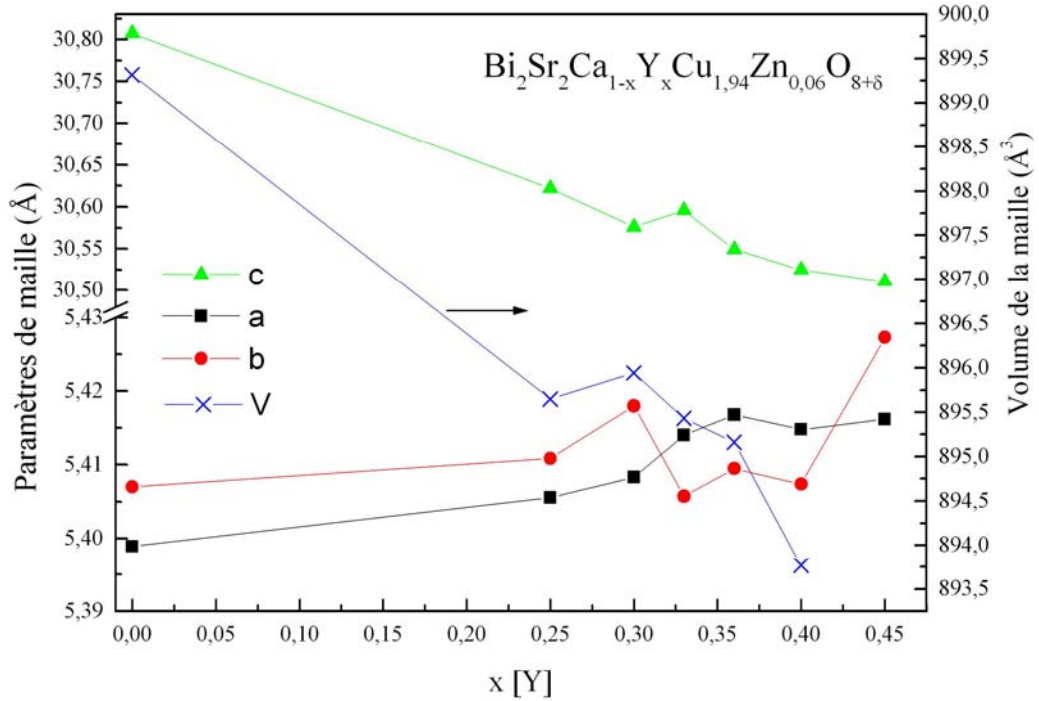


Figure 4.19 : Evolution du volume et des paramètres de maille pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium.

La figure 4.20 représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics ($00l$) et ($11l$) (figure a) et celle des angles compris entre 0 et 30 °(figure b). On observe que l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a une largeur de raie à mi-hauteur plus importante que les autres compositions (figure b) et qu'il y a un accroissement irrégulier de tous les pics pour cette composition (figure a).

L'ensemble de ces résultats pourrait traduire un désordre microstructural pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ lorsque x est compris entre 0,3 et 0,4 [Autret-Lambert2005]. C'est sur ce même intervalle qu'Akoshima et al. [Akoshima1998] ont une chute de température critique.

Nos résultats seraient en accord avec ce scénario. Le désordre microstructural que nous observons pourrait correspondre à un centre de piégeage de stripes dynamiques présents. Cela expliquerait la chute de la température critique qu'Akoshima et al. [Akoshima1998] observent dans cet intervalle de composition.

Soulignons que Tranquada a montré que le piégeage des stripes était causé par des contraintes structurales dues à la présence du néodyme dans $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ [Tranquada1995]. On peut donc supposer dans nos échantillons, que dans l'intervalle de composition en yttrium ($x \sim 0,3$ à $0,35$) et en présence de zinc, le désordre structural présente entraîne le piégeage des stripes dynamiques. Lorsque nous examinerons les propriétés de transport de ces échantillons, nous reviendrons sur ces observations.

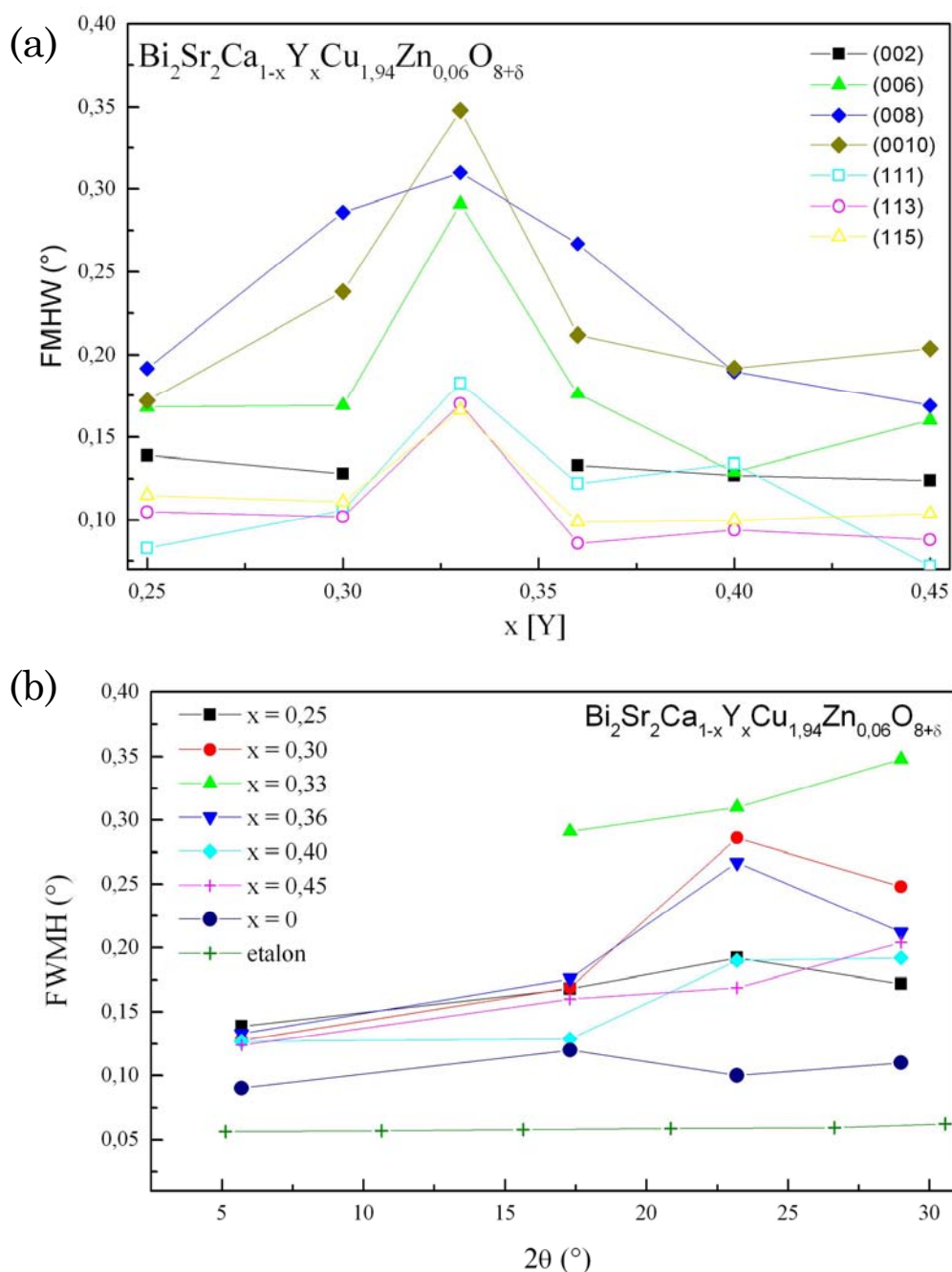


Figure 4.20 : (a) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics suivant les directions $(00l)$ en symboles pleins et $(11l)$ en symboles vides. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWMH) des pics entre 5° et 30° . Un diagramme RX de silicium a servi d'étalon.

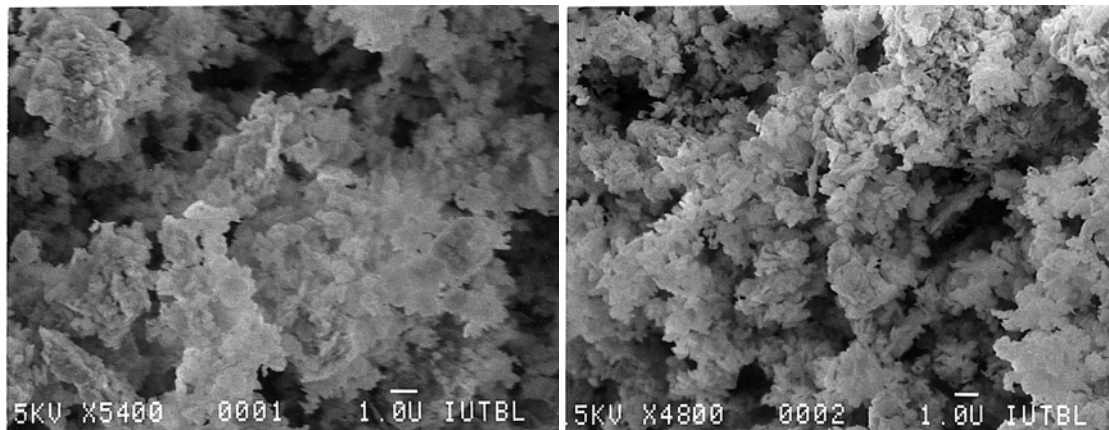
4.3.2 Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Après avoir étudié l'influence du dopage à l'yttrium et de la substitution du zinc sur l'évolution des paramètres de maille, nous nous sommes intéressés à l'influence du dopage sur la microstructure en microscopie électronique à balayage.

La figure 4.21 présente les poudres observées sur un microscope JEOL (JSM35) de l'Institut Universitaire et Technologique de Blois. Il s'agit des compositions sans zinc.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

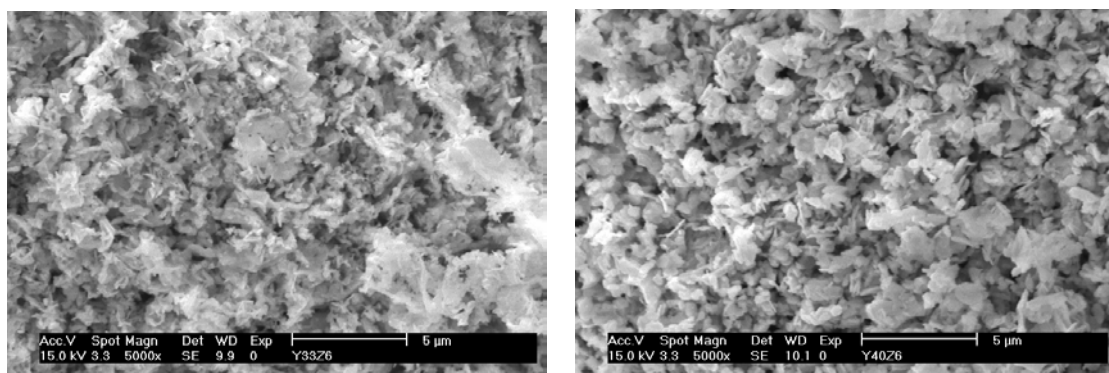
Les micrographies des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ont été prises au Centre de Recherche des Matériaux à Haute Température (CRMHT) à Orléans sur un microscope Philips XL 40 ESEM.



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Figure 4.21 : Micrographies MEB (SE) des compositions sans zinc.



$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+d}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8*d}$

Figure 4.22 : Photographies MEB (SE) des compositions avec zinc.

En parallèle, une observation des électrons rétrodiffusés a été effectuée. Aucune variation importante de contraste n'a été observée, vérifiant ainsi une bonne homogénéité chimique des poudres.

En comparant avec la figure 4.10 des poudres non-dopées on s'aperçoit que l'insertion d'yttrium dans la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ entraîne une diminution importante de la taille des grains. Sur la figure 4.10, on observe des plaquettes de taille comprise entre 1 et 5 μm. Ci-dessus, la taille moyenne des grains est sub-micronique. L'yttrium semble réagir comme un inhibiteur de croissance des grains ou bien un centre de nucléation. Le zinc n'apporte pas de modification sur la morphologie des grains.

4.3.3 Analyses EDS – WDS

Nous avons analysé à l'aide d'une sonde EDS-WDS l'homogénéité stœchiométrique des poudres.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

- Analyse de la composition dopée yttrium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par EDS

L'échantillonnage a été effectué sur une vingtaine de tests de différentes régions de la pastille. La composition moyenne obtenue par analyse EDS est résumée dans le tableau suivant :

	Bi	Sr	Ca	Y	Cu
Stœchiométrie (moyenne)	1,98	1,92	0,78	0,34	1,98
Incertitude	0,1	0,13	0,06	0,06	0,06

Tableau 4.23 : Stœchiométrie obtenue par analyse EDS sur l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Les incertitudes sont de deux natures : la première est due à l'appareillage et la seconde est due à la distribution des mesures. Dans notre cas, la première est faible, toujours inférieure à 0,03. La dernière est plus élevée, elle est définie comme la différence entre la plus forte et la plus petite valeur mesurée.

Les premiers essais d'analyses EDS ont été effectués sur poudre « faiblement » pressée dans une presse uniaxiale sous une pression de 500 Bars. Les pastilles étaient fortement poreuses et les résultats obtenus avaient une incertitude de l'ordre de 0,4 ! Voilà pourquoi, nous supposons que la valeur d'incertitude ici trouvée est principalement expliquée par la porosité résiduelle de nos poudres. De plus, les photographies MEB ont montré que les grains étaient de l'ordre du micromètre, typiquement de l'ordre de la résolution spatiale (la « poire ») de l'analyse. Pour avoir une moyenne significative, une vingtaine d'analyses ont été effectuées.

Cependant, malgré cette incertitude, la concentration en yttrium est en excès par rapport à la composition initiale. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ce rapport composition nominale et composition finale dans le prochain chapitre sur la croissance cristalline. Ce résultat pourrait s'expliquer par la mauvaise diffusion, en phase solide, lors de l'élaboration de l'élément yttrium avec en final des régions riches en yttrium (que nous observons) et des régions plus pauvres (que nous n'observons pas).

- Analyse de la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ par EDS - WDS

Une pastille de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a été élaborée dans les mêmes conditions que celles de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. La concentration de zinc dans ces échantillons est faible. Pour mieux le doser, nous avons analysé cet élément par WDS.

La stœchiométrie obtenue est la suivante :

	Bi (/EDS)	Sr (/EDS)	Ca (/EDS)	Y (/EDS)	Cu (/EDS)	Zn (/WDS)
Stœchiométrie	1,91	1,95	0,67	0,43	2,00	0,05
Incertitude	0,06	0,13	0,05	0,06	0,07	0,02

Tableau 4.24 : Stœchiométrie obtenue par analyse EDS et WDS sur l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

Les compositions sont ici en accord avec les valeurs obtenues sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Les incertitudes sont du même ordre de grandeur.

L'élément zinc est retrouvé dans les proportions d'élaboration. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de pertes de cet élément au cours des différents traitements thermiques des poudres.

4.3.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Dans le paragraphe précédent, nous avons contrôlé la composition de nos poudres par des analyses EDS-WDS. Celles-ci donnent seulement des informations sur la stœchiométrie des cations de la poudre.

Il est très important également de contrôler la concentration en oxygène de nos échantillons. Comme nous l'avons expliqué à l'introduction du paragraphe 2.2 de cette thèse, plusieurs méthodes sont employées pour doper les cuprates. L'une d'entre elles consiste à augmenter ou diminuer la concentration en oxygène, généralement par différents recuits sous atmosphères contrôlées [Kato1994; Watanabe1997].

Pour mesurer la concentration en oxygène des composés, plusieurs techniques sont utilisées, comme les dosages chimiques. Nazzari et al. ont été les premiers à doser l'oxygène des cuprates à partir de réactions iodométriques [Nazzari1988]. La technique de dosage coulométrique peut-être également utilisée [Kawano1992]. Une revue de détermination de la quantité d'oxygène des oxydes supraconducteurs par différentes méthodes chimiques a été écrite par Karpinnen et al. [Karpinnen1996].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons contrôlé la concentration en oxygène de nos poudres par une analyse thermogravimétrique. Cette dernière consiste à traiter la poudre dans une atmosphère réductrice et de suivre les variations de poids de la poudre. La perte observée traduit la perte d'oxygène, si la réduction de tous les cations a eu lieu.

Cependant cette méthode de détermination de la teneur en oxygène dans les cuprates de bismuth n'a jamais été obtenue de façon convaincante, contrairement à $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ [Manificier1999]. L'analyse thermogravimétrique se heurte à plusieurs problèmes : la volatilité du bismuth [Tarascon1989], la dismutation du bismuth (et du cuivre) d'où l'importance du protocole. Le mode opératoire proposé par Pham et al. [Pham1992] a été choisi. Les mesures sont effectuées avec un mélange argon-hydrogène à 10% d'hydrogène avec une montée en température jusqu'à 600°C à une vitesse de 5°C/min. Une montée lente favorise la cinétique de réduction. Au delà de 700°C, la perte de poids est liée à l'évaporation du bismuth. Les poudres sont préalablement chauffées à 100°C afin d'évacuer toutes traces d'eau.

Toutes les poudres étudiées sont fortement comparables entre elles. Particulièrement, le même plateau avec le même pourcentage de retrait est obtenu à 600°C. Pour clarifier le graphe, une courbe caractéristique est ici présentée.

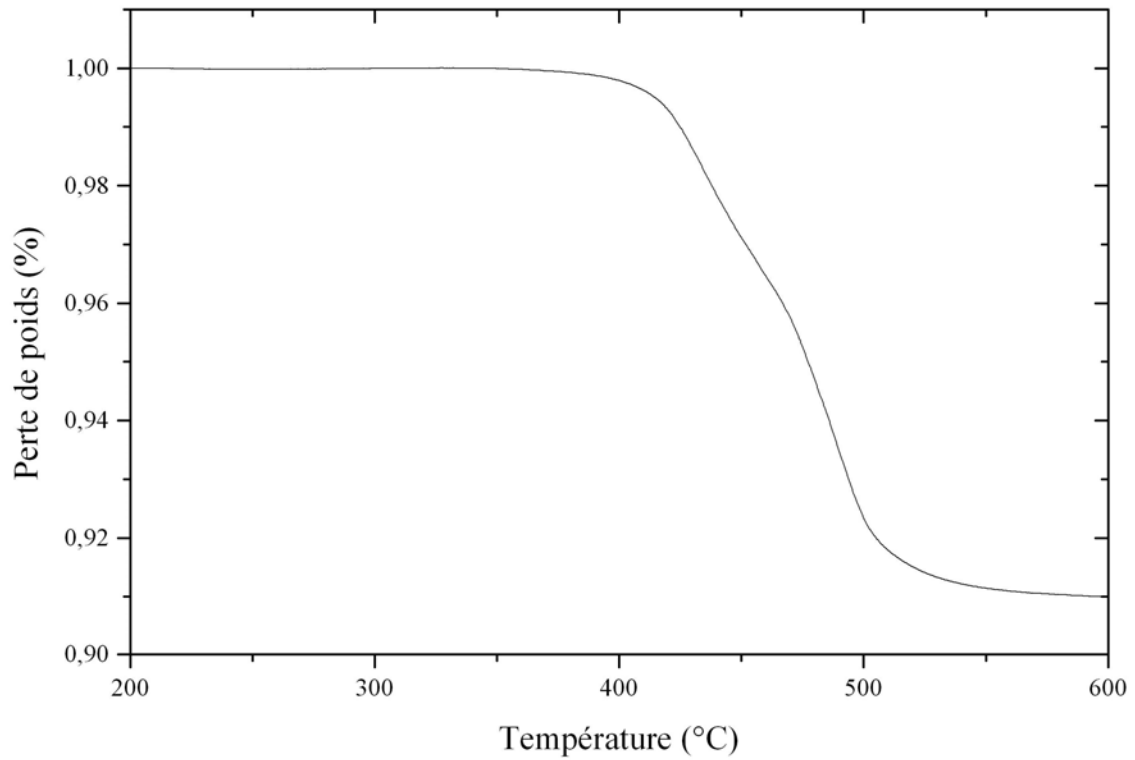
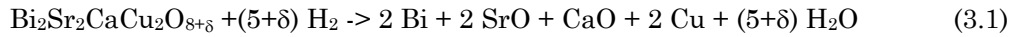


Figure 4.25 : Courbe caractéristique d'ATG sous flux d'argon-hydrogène des cuprates de bismuth.

La détermination de la quantité d'oxygène se fait à partir de l'équation de réduction suivante, en considérant ici la composition non dopée :



$$\text{D'où} \quad : \quad n(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) = n(O) / (5+\delta) \quad (3.2)$$

$$m(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) / M(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) = m(O) / ((5+\delta).M(O)) \quad (3.3)$$

$$\text{En définissant la perte d'oxygène} \quad P = m(O) / m(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}) \quad (3.4)$$

On en déduit que :

$$\delta = \frac{P.M(Bi_2Sr_2CaCu_2O_8) - 5.M(O)}{(1-P).M(O)} \quad (3.5)$$

Après application numérique :

$$\delta = \frac{888,3659P - 79,997}{15,9994.(1-P)} \quad (3.6)$$

Sur la courbe exemple, le pourcentage de retrait P vaut 9,015 %, c'est à dire :

$$\delta = 0,006$$

celles issues par voie solide. Par conséquent, les compositions dopées étudiées ont été ici synthétisées par la voie citrate modifiée.

L'étude des diagrammes RX a montré des anomalies d'évolution de paramètres de mailles pour les compositions avec un taux d'yttrium compris entre 0,3 et 0,4 et un taux de zinc de 0,06.

Nous allons maintenant analyser le comportement physique de ces poudres, de l'influence du dopage en yttrium et de l'effet de la substitution du zinc sur site cuivre, à travers des mesures d'aimantation et de résistivité. Ces dernières seront approfondies en vue d'étudier l'influence de ces substitutions sur les propriétés de transport.

4.4.1 Mesures d'aimantation

4.4.1.1 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Les variations d'aimantation en fonction du dopage à l'yttrium sont présentées sur la figure 4.27.

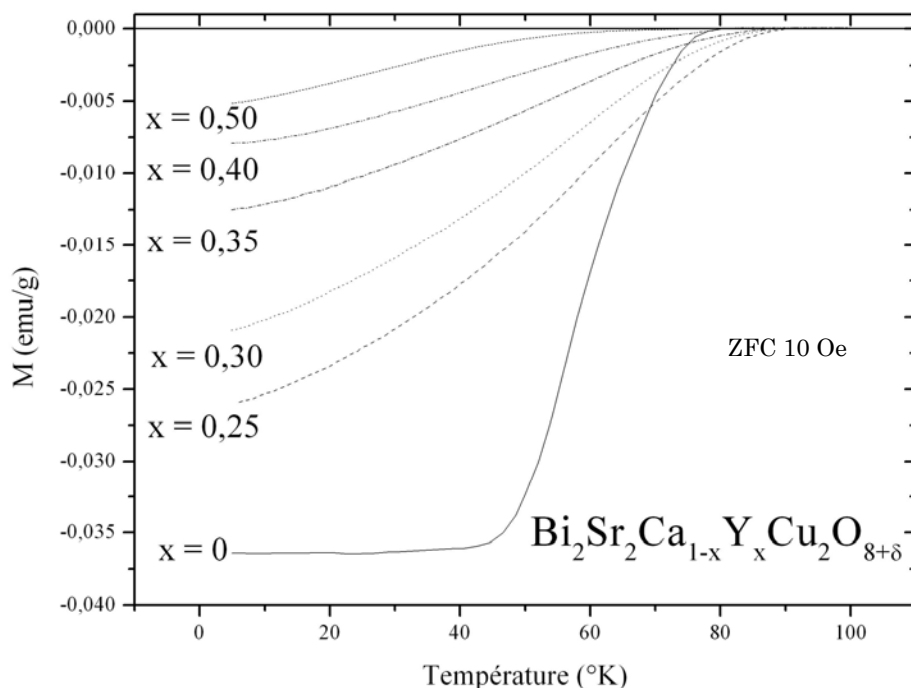


Figure 4.27 : Mesures d'aimantation des poudres $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopées à l'yttrium.

L'échantillon non-dopé a une transition mieux définie avec un plateau à basse température. Les échantillons dopés ont des transitions très larges. L'allure des courbes d'aimantation est en accord avec celles déjà publiées sur ce type de composé [Kambe1990; Mitchell1995].

Il apparaît clairement que plus la concentration en yttrium est importante, plus le volume supraconducteur est réduit. Ce résultat peut trouver son explication à travers deux origines :

→ électronique : plus le dopage à l'yttrium est important, plus le taux de porteurs diminue.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

→ Micro-structurale : comme montré sur les figures 4.21 et 4.10, le dopage en yttrium entraîne une diminution importante de la taille des grains. Si la longueur de pénétration du champ magnétique est de l'ordre de la taille des grains, on retrouve une diminution du volume supraconducteur.

Nous avons choisi de définir la température critique T_c sur ces courbes comme la température à partir de laquelle les poudres acquièrent une valeur d'aimantation : $T_{c \text{ onset}}$. Les largeurs de transition étant très larges sur les poudres de composés au bismuth, on peut difficilement définir une température de demi-transition.

Cependant, il faut souligner que la détermination de cette $T_{c \text{ onset}}$ est très délicate pour les échantillons qui ont de très faibles valeurs d'aimantation comme $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur la figure 4.27.

La figure 4.28 présente les valeurs de température critique $T_{c \text{ onset}}$ obtenues à partir du graphe de la figure 4.27, l'incertitude est liée à la difficulté de détermination.

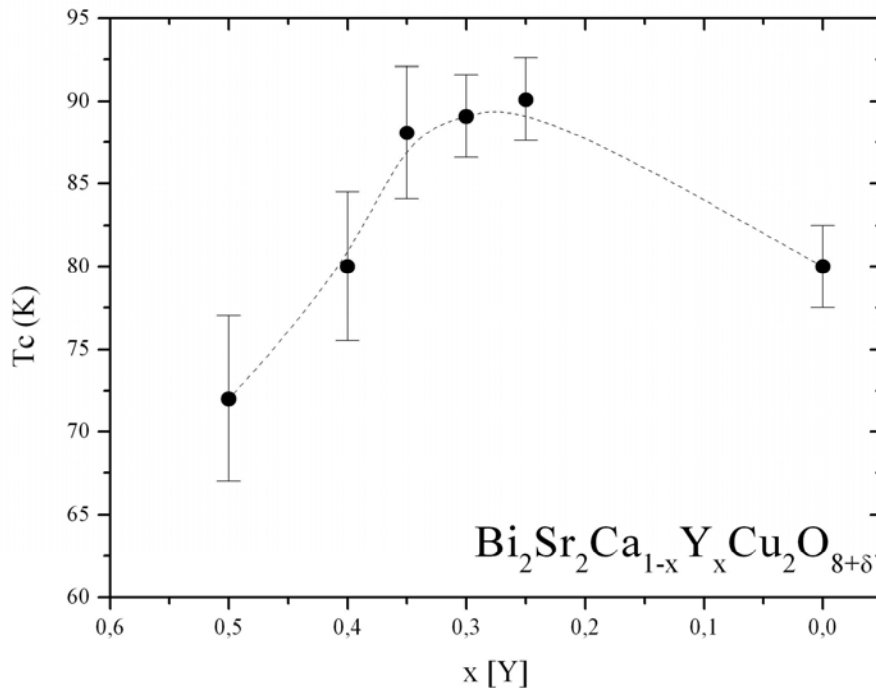


Figure 4.28 : Evolution de la température critique onset déduites des mesures d'aimantation en fonction de la concentration en yttrium. L'incertitude est liée aux erreurs de détermination.

4.4.1.2 Effet de la substitution du zinc sur site cuivre dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

L'influence du dopage du zinc sur l'aimantation est présentée sur les figures 4.29 et 4.30.

La figure 4.29 représente l'évolution de l'aimantation en fonction de la concentration en yttrium avec une teneur en zinc fixée ($y = 0,06$). La figure 4.30 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du taux de zinc avec une concentration en yttrium fixée ($x = 0,3$).

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+\delta}$

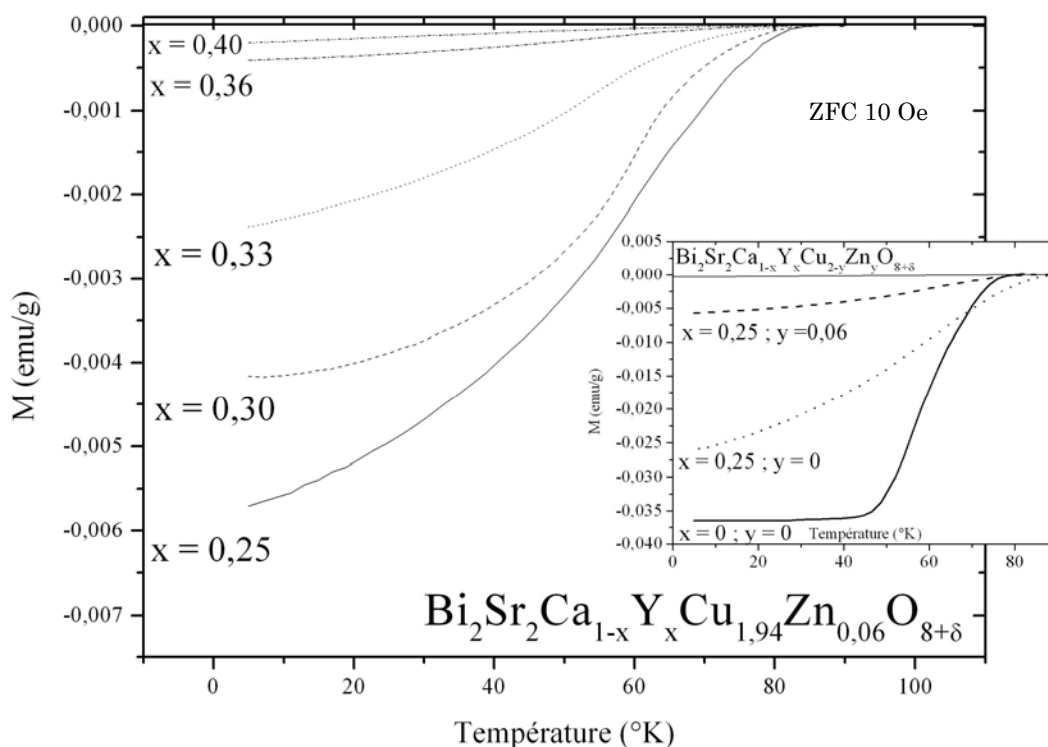


Figure 4.29 : Evolution des mesures d'aimantation en fonction de la concentration en yttrium avec un taux de zinc fixé à $y = 0,06$.

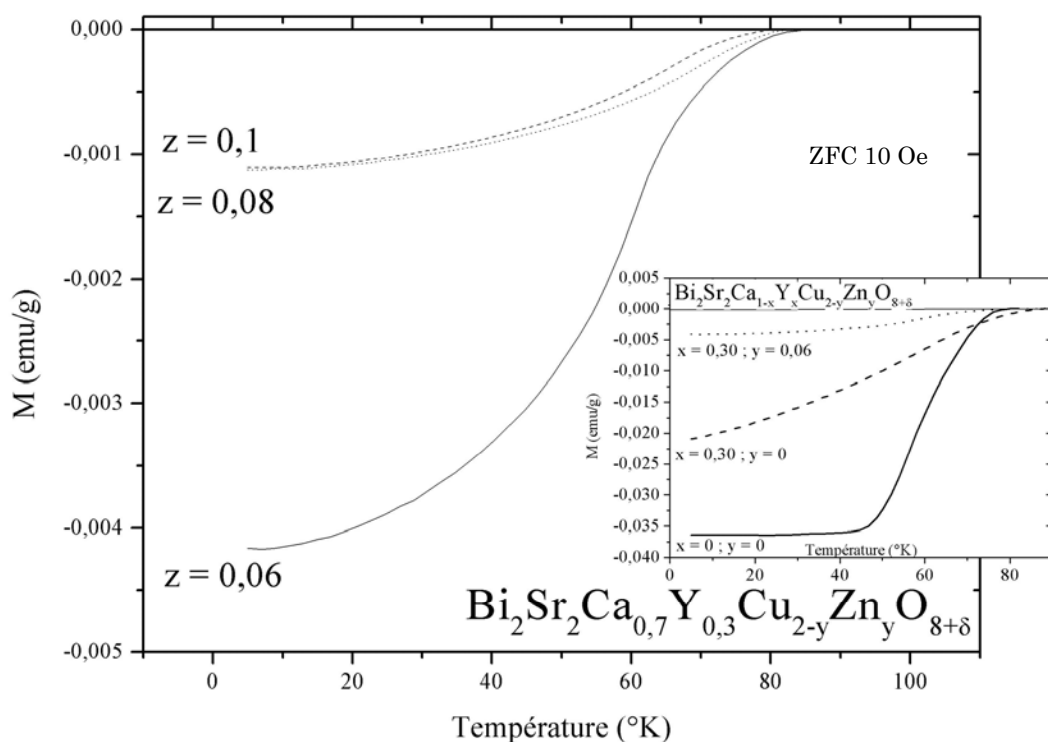


Figure 4.30 : Influence du zinc sur les mesures d'aimantation. Evolution en fonction de la concentration en zinc avec un taux d'yttrium fixé à $x = 0,3$.

De la même façon que le dopage en yttrium, on observe de larges transitions dans les compositions substituées en zinc. Les valeurs d'aimantation obtenues pour les

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

substitués zinc sont largement inférieures à celles des dopées yttrium : l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a une aimantation quatre fois plus petite que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (insert de la figure 4.29).

L'évolution de la température critique à partir de ces données est sujet de controverse. En effet, si la substitution en zinc entraîne une diminution drastique du volume magnétique, la température critique des échantillons chute peu de 85 K pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ à 60 K pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. L'ensemble des échantillons substitués en zinc ont une T_c comprise dans cet intervalle. Ce résultat n'est pas vraisemblable car il est bien connu que l'introduction de zinc dans un SHTc, même en très faible concentration, diminue fortement la température de transition supraconductrice (Cf. figure 4.14).

Ce résultat peut s'expliquer à travers une hétérogénéité de composition des poudres et par la méthode de détermination. Si on considère que la distribution du zinc est hétérogène dans nos poudres et qu'il existe des régions riches et pauvres en zinc, alors le volume supraconducteur reflète les deux contributions.

Les régions riches en zinc diminuent fortement le volume supraconducteur avec, à priori, une T_c faible. Les régions pauvres en zinc ont un volume supraconducteur et une T_c plus importants. En moyennant les deux contributions, on observe la T_c des régions pauvres en zinc mais un volume supraconducteur réduit par les régions riches en zinc.

Pour conclure, la détermination de la température critique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ sur poudres céramiques à partir de mesures d'aimantation ne semble pas la plus adaptée. Les mesures d'aimantation sondent les variations locales du flux magnétique. Nos résultats pourraient s'expliquer par des hétérogénéités de distribution de zinc.

4.4.2 Mesures de résistivité électrique

4.4.2.1 Rappels

La résistivité électrique traduit les mécanismes de diffusion des porteurs de charge. Le modèle de Drude décrit les électrons d'un métal comme des particules sans interactions (électron libre) et définit la résistivité comme :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (4.7)$$

m^* avec la masse effective de l'électron, n la densité et $1/\tau$ le taux de diffusion des électrons. Dans les métaux ordinaires, la résistivité est la somme de trois contributions :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{el} \quad (4.8)$$

ρ_0 est la diffusion liée aux interactions électrons - défauts/impuretés ; ρ_{ph} aux interactions électrons - phonons (vibrations du réseau) et ρ_{el} aux interactions électrons/électrons.

L'évolution de la résistivité **des métaux** est décrite dans le §1.3.1. Il y est expliqué que ρ_{el} est masquée et la partie linéaire de la résistivité est donc essentiellement expliquée par les interactions électrons/impuretés et électrons/phonons (Loi de Mathiessen).

ρ_0 , la résistivité résiduelle, rend compte de la diffusion électrons/défauts et s'écrit :

$$\rho_0 = \frac{m^*}{ne^2\tau_1} \quad (4.9)$$

τ_1 représente le temps de relaxation lié aux interactions électrons/impuretés. Le nombre d'impuretés ne variant pas avec la température, le taux de diffusion τ_1^{-1} ne dépend que du nombre d'impuretés.

La diffusion électrons/phonons s'exprime à travers le terme ρ_{ph} :

$$\rho_{ph} = \frac{m^*}{ne^2\tau_2} \quad (4.10)$$

Les interactions électrons/vibrations du réseau augmentent avec la température, le taux de diffusion τ_2^{-1} varie donc avec la température.

La loi de Matthiessen s'écrit alors :

$$\rho(T) = \frac{m^*}{ne^2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2(T)} \right) \quad (4.11)$$

Le comportement linéaire de la résistivité ($\rho = \rho_0 + aT$) en fonction de la température entraîne que :

$$\frac{1}{\tau_2(T)} = a.T \quad (4.12)$$

A très hautes températures, lorsque le libre parcours moyen a des valeurs proches de celles des paramètres du réseau, la résistivité sature (critère de Ioffe-Regel). Dans les **cuprates**, l'absence de saturation jusqu'à 1000 K semble montrer que le couplage électron-phonon est faible et que les interactions électrons-électrons ne sont pas négligeables. Au paragraphe 1.6, nous avons présenté les principaux modèles qui expliquent la dépendance linéaire de la résistivité en fonction de la température suivant différentes approches théoriques.

Dans la région sous-dopée, la résistivité dévie d'une description en terme de liquide de Fermi. En dessous de T^* , température d'ouverture du pseudo-gap, la résistivité n'est plus linéaire en fonction de la température, mais s'abaisse plus fortement et présente un épaulement avant la transition supraconductrice (Cf. Figure 1.14).

L'étude des propriétés de transport des céramiques de $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$ est confrontée à quelques difficultés ayant plusieurs origines. La première est la forte anisotropie électronique de ces composés, avec des plans conducteurs **ab** et un axe **c** isolant. La deuxième raison est liée aux joints de grains et aux défauts toujours présents dans des échantillons formés à partir de poudre. Enfin, la troisième raison est, comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2.3, la mauvaise densification au frittage de ce type de composés à base de bismuth. Le transport des charges se fait donc entre des grains qui sont peu jointifs et les courants vont suivre les chemins de percolation suivant les plans **ab**.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Par conséquent, pour les compositions céramiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ de larges transitions sont régulièrement observées sur les mesures de résistivité en fonction de la température [Ruan2001].

4.4.2.2 Influence du dopage en yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

La figure 4.31 présente les courbes obtenues pour les compositions dopées à l'yttrium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

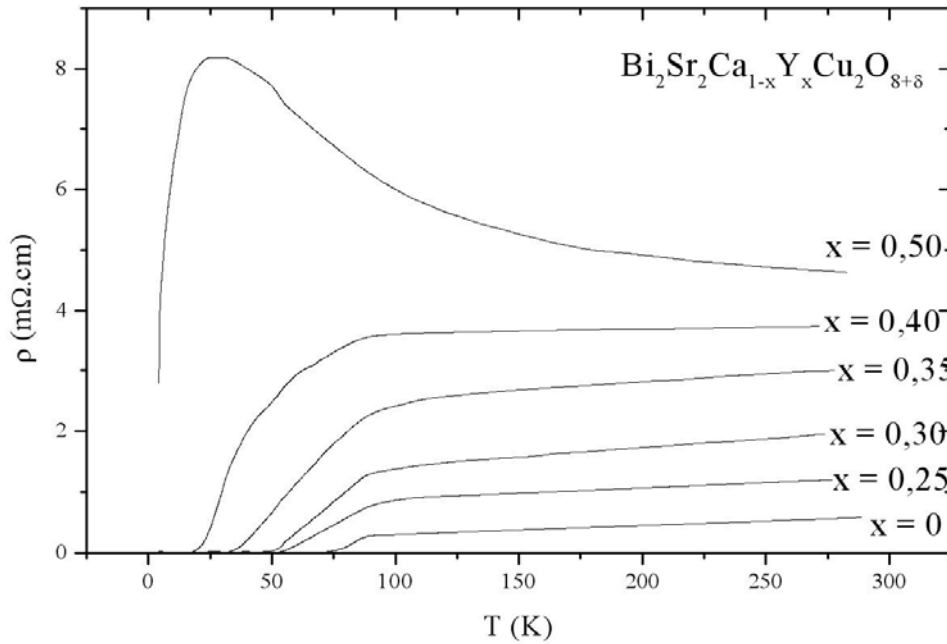


Figure 4.31 : Evolution de la résistivité en fonction de la température et du dopage à l'yttrium dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Les compositions comprises entre $x = 0$ et $x = 0,40$ sont supraconductrices à basse température et métalliques à haute température ($d\rho / dT > 0$). L'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ a un comportement général semi-conducteur ($d\rho / dT < 0$) sauf en dessous de 25 K : des grains moins dopés en yttrium et présentant de la supraconductivité peuvent en être l'explication. Cette possibilité sera discutée plus loin.

De façon générale, plus la concentration en yttrium est importante, plus la largeur de transition est importante. Si on associe la largeur de transition aux hétérogénéités, on en déduit que plus la concentration en yttrium est importante, plus les hétérogénéités sont nombreuses. Rama Sita et al. et Samanta et al. ont associé ce résultat à l'intercalation d'oxygène continu entre les plans BiO par le dopage à l'yttrium [Rama Sita1994; Samanta1991].

Ces résultats indiquent également que la transition métal/semi-conducteur s'effectue pour un taux de dopage compris entre $x = 0,40$ et $0,50$.

- *Evolution de la température critique T_c*

L'évolution de la température critique de nos échantillons est représentée sur la figure 4.32 et comparée à des valeurs déjà publiées sur des composés céramiques.

Nos valeurs concordent avec celles déjà publiées.

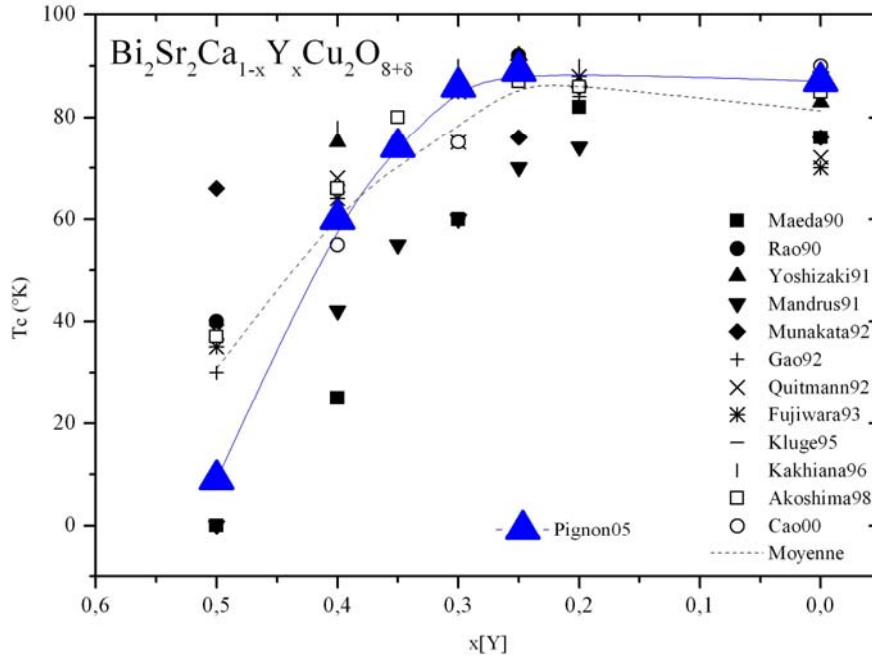


Figure 4.32 : Evolution de la température critique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ en fonction de la concentration en yttrium.

- *Evolution du taux des porteurs p*

Le taux des porteurs peut-être déterminé par trois méthodes :

- par des mesures de pouvoir thermoélectrique à 300K, qui décroît de façon linéaire en fonction de p (sauf pour LSCO) [Obertelli1991].
- par effet Hall à basse température [Ando2000]
- par la température critique en utilisant la relation de Presland [Presland1991]:

$$p = 0,16 - \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c}{T_{c_{\max}}}}{82,6}} \quad (p < 0,16) \quad (4.13a)$$

$$p = 0,16 + \sqrt{\frac{1 - \frac{T_c}{T_{c_{\max}}}}{82,6}} \quad (p > 0,16) \quad (4.13b)$$

Dans le système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ $T_{c_{\max}}$ vaut 92 K. La figure 4.33 représente l'évolution de la densité des porteurs de charge.

Nos résultats sont en accord avec des résultats déjà publiés [Cao2000]. On vérifie bien que plus la concentration en yttrium est importante, plus le taux des porteurs est faible.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

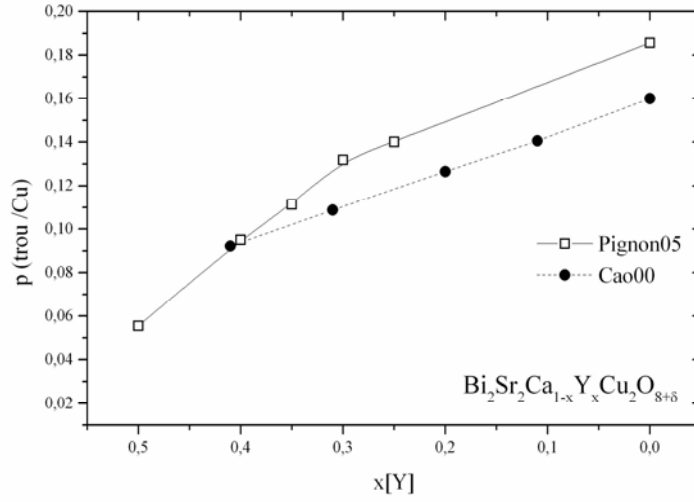


Figure 4.33 : Densité des porteurs de charge (trous par site cuivre) en fonction du dopage à l'yttrium, et déduite de l'équation de Presland [Presland1991].

- *Etude de la partie linéaire de la résistivité*

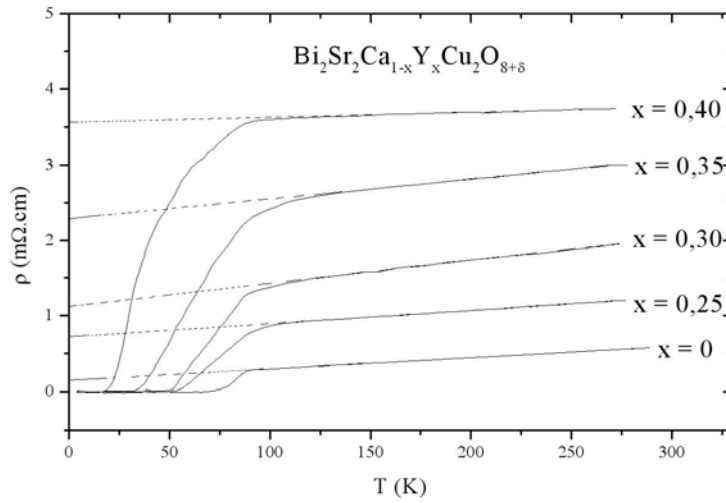


Figure 4.34 : En pointillés, évolution linéaire et de la résistivité à haute température.

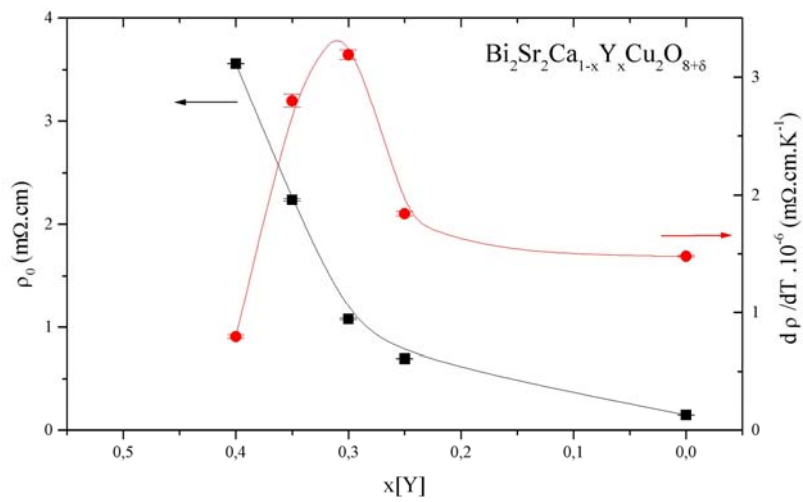


Figure 4.35 : Evolution de la résistivité résiduelle et de la pente en fonction du taux d'yttrium.

Nous voyons que les compositions supraconductrices $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de dopage $x \leq 0,40$ sont métalliques à haute température (figure 4.34). Le graphe 4.35 résume les valeurs de résistivités résiduelles (extrapolation à $T = 0 \text{ K}$) et les pentes $d\rho / dT$ en fonction de la concentration en yttrium de nos compositions.

Le pente $d\rho / dT$ varie peu jusqu'à $x \sim 0,25$. Ce résultat semble s'accorder avec la faible variation du nombre des porteurs sur cet intervalle (figure 4.33). Entre $0,25 < x < 0,33$ on observe une augmentation plus importante. Cette observation peut-être reliée au dopage optimal, bien qu'il existe un léger décalage : $x_{\text{optimal}} \sim 0,25$ sur la figure 4.33 et $x_{\text{optimal}} \sim 0,3$ sur la figure 4.35. Pour $x > 0,30$, la pente diminue avec la diminution des porteurs de charge (Cf. figure 4.33). Pour expliquer cela, Mandrus et al. [Mandrus1992], dans une approche métallique où les interactions électrons-électrons sont négligées, ont défini la valeur "a" de l'équation (4.12) comme : $a = 2\pi\lambda$ où λ représente la constante de couplage électrons/phonons du système. Celle-ci dépend de la densité d'états au niveau de Fermi. Lorsque le dopage en yttrium augmente, il y a une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi ce qui diminue la valeur de λ et donc la valeur de a. Une autre explication peut être également donnée à partir d'hétérogénéités de distribution d'yttrium dans les grains. La composition $x = 0,4$ est proche de la transition métal/semi-conducteur (dans l'état normal) : l'échantillon peut-être constitué d'un mélange de zones plus riches en yttrium présentant un caractère semi-conducteur ($d\rho / dT < 0$) et de zones plus pauvres présentant un comportement métallique ($d\rho / dT > 0$). Ce mélange présenterait donc une pente plus faible comme celle que nous observons. Ce résultat est également cohérent avec l'étude EDS des céramiques qui laissaient présager quelques hétérogénéités de composition. Les valeurs de pente ici présentées semblent refléter des hétérogénéités de composition des poudres avec une distribution aléatoire de l'yttrium au cours de la synthèse. Les poudres, ici étudiées correspondent à des mélanges de zones plus ou moins supraconductrices.

Quant à la résistivité résiduelle, elle augmente avec le dopage en yttrium (figure 4.35). Cela peut s'expliquer simplement, en considérant le taux des porteurs qui diminue en fonction du dopage à l'yttrium (équation 4.9). Mais cela peut s'expliquer également par une augmentation de taux de diffusion $1/\tau_1$. Plus la concentration en yttrium est importante, plus le nombre de défauts (distribution aléatoire des Y^{3+}) est important et donc plus la diffusion liée aux interactions électrons/défauts augmente.

- *Température de déviation du comportement linéaire T_d*

Nous avons pu définir une température T_d où la résistivité s'écarte du comportement linéaire. Cette température T_d est associée selon certains auteurs à la température d'ouverture du pseudo-gap T^* (Cf. §1.3.2). Nous avons représenté sur la figure 4.36, l'ensemble de nos valeurs T_d en fonction de la concentration en trous, déterminées à partir de la figure 4.33.

Nous remarquons que nos valeurs sont inférieures à celles obtenues par d'autres auteurs (sur des échantillons monocristallins et par d'autres techniques expérimentales). On peut de nouveau supposer que les joints de grains présents dans nos échantillons ou les hétérogénéités entraînées par la substitution à l'yttrium abaissent les valeurs de la température de pseudo-gap. D'ailleurs à notre connaissance, il n'existe pas de travaux où la température de pseudo-gap est déterminée à partir de mesures de résistivité sur des échantillons céramiques. De nombreux auteurs soulignent que les joints de grains et les autres défauts présents dans les échantillons polycristallins modifient les propriétés physiques [Cao2000; Jin1999; Mandrus1992; Ruan2001].

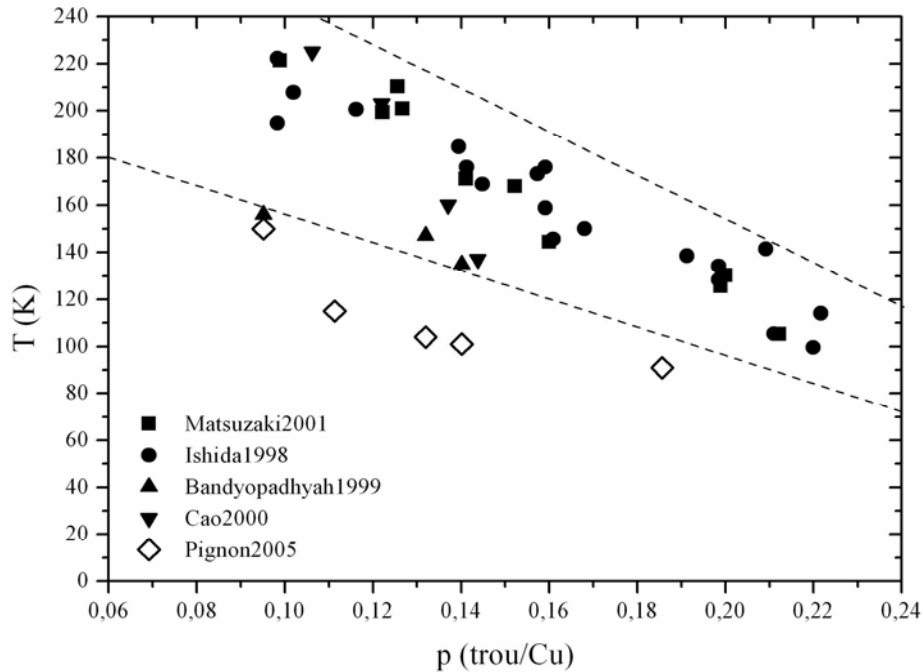


Figure 4.36 : Evolution de la température T_d de nos compositions en fonction de la concentration en trous par site cuivre. En symboles pleins sont représentés des valeurs publiées (monocristaux) de T^* .

Sur la figure 4.36, on s'aperçoit que la température de pseudo-gap du système Bi-2212 est définie dans un intervalle de température. Il s'agit d'une température de cross-over et non pas d'une température de transition nettement définie. Les variations dépendent de la technique utilisée. Ici, nous présentons des mesures de transport [Bandyopadhyay1999; Cao2000], RMN [Ishida1998], et ARPES, STM [Matsuzaki2001]. Au regard de la figure, la phase de pseudo-gap est présente dans la partie sur-dopée ($p > 0,15$). Nos compositions, dopés à l'yttrium, se situent dans la partie sous-dopée. A partir de nos données, il est donc difficile de conclure sur la présence du pseudo-gap dans la partie sur-dopée.

- *Résistivité à l'état normal*

La figure 4.37 représente les valeurs de résistivité mesurées à 300K de nos échantillons en comparaison avec des valeurs reportées dans la littérature sur des céramiques. Les résultats sont très dispersés et varient d'un facteur 10 pour certains niveaux de dopage comme $x = 0,5$. Plus la concentration en yttrium est importante, plus la résistivité à 300 K est élevée. Puisqu'en augmentant le taux d'yttrium, on diminue la concentration des porteurs, on peut en déduire que cette dispersion des valeurs de résistivité n'est expliquée que par une augmentation du nombre des défauts. Le fait que les résultats soient très dispersés montre que ces défauts peuvent varier de façon très importante dans les céramiques, selon les échantillons et les voies de synthèse employées.

Nous avons encadré par des lignes l'ensemble des valeurs. Nos résultats se situent dans cet intervalle, légèrement dans la partie inférieure. Ce résultat semble signifier que nos céramiques présenteraient moins de défauts : cela peut être expliqué par la technique d'élaboration par voie citrate modifiée qui donne a priori moins de défauts micro structuraux que l'élaboration par voie solide, ainsi qu'une homogénéité de composition accrue.

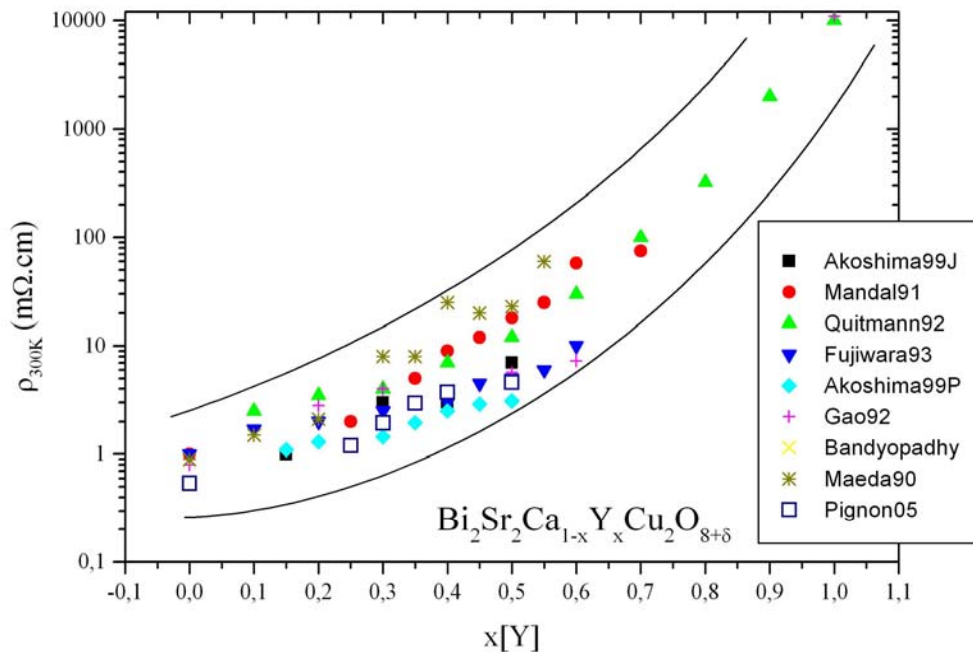


Figure 4.37 : Evolution de la résistivité à 300 K de nos compositions avec l'axe des ordonnées en échelle logarithmique. Sont également représentées des valeurs déjà publiées sur céramiques.

4.4.2.3 Localisation des états par le dopage

Après s'être intéressé au comportement supraconducteur et métallique des échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de dopage $x \leq 0,4$, nous allons maintenant étudier le comportement semi-conducteur de l'échantillon $x = 0,5$.

De nombreux travaux sont consacrés à la transition métal / semi-conducteur dans les composés à base de bismuth dopés à l'yttrium [Awana1993; Gao1992; Jayaram1991; Mandal1991; Quitmann1992; Rama Sita1995; Rama Sita1994; Singh1999; Sumana Prabhu1994]. Dans l'ensemble de ces études le comportement semi-conducteur ($x > 0,4$) est expliqué par un mécanisme de conduction par sauts de trous de type Mott (VRH variable range hopping). Dans ce mode de conduction, le transport de charges se fait par sauts thermiquement activés de trous entre états localisés à distance variable par rapport au site du dopant.

L'étude de transport de charge dans ces échantillons semi-conducteurs donne des informations sur les corrélations électroniques et la densité d'états.

Selon Mott-Davis [Mott1979] et Shklovskii-Efros [Shklovskii1984], la résistivité de ces semi-conducteurs varie en fonction de la température suivant l'équation :

$$\rho(T) = \rho(0) \cdot \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha \quad (4.14)$$

Dans cette équation, T_0 est proportionnel à la densité d'états localisés au niveau de Fermi et au volume de localisation. L'exposant α vaut :

$$\alpha = \frac{n+1}{n+D+1} \quad (4.15)$$

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

D est la dimensionnalité du mécanisme de saut et n décrit la dépendance en énergie de la densité d'états $N(E_F)$ au voisinage du niveau de Fermi :

$$N(E_F) \propto |E - E_F|^n \quad (4.16)$$

Pour Mott-Davis [Mott1979], dans le cas d'une densité d'états indépendante de l'énergie ($n = 0$), α vaut $1/3$ dans le cas d'une conduction bi-dimensionnelle et $1/4$ dans le cas d'une conduction tri-dimensionnelle.

Shklovskii-Efros [Shklovskii1984] ont étudié le mécanisme avec une faible concentration de porteurs où les électrons interagissent via un potentiel de Coulomb écranté qui conduit à un gap dans le spectre de densité d'états piégés à E_F . Ils ont montré qu'en 2D, $n = 1$ et que $n = 2$ en 3D ; cela conduisant à la même valeur de l'exposant $\alpha = 1/2$.

D'autres auteurs trouvent également cette valeur $\alpha = 1/2$ lorsque la conduction se fait par effet tunnel entre clusters métalliques insérés dans une matrice isolante [Sheng1973]. Lorsque $\alpha = 1$, la conduction est thermiquement activée.

Les travaux de Quitmann [Quitmann1992] sur des échantillons céramiques de $\text{Bi}[\text{Y}]\text{-}2212$ ont montré que α dépend de la concentration des porteurs. Plus cette concentration est importante, plus α augmente entre 0,2 et 0,5. Ce résultat est en accord avec les disparités de dimensionnalité trouvées dans d'autres travaux où les auteurs ont du mal à différencier le comportement 2D ou 3D sur les courbes obtenues. De plus elle met d'accord les données de Mott-Davis et Shklovskii-Efros : à la transition métal / semi-conducteur, il n'y a pas de gap à E_F et α est proche de 0,25. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux des porteurs, le gap s'ouvre et les valeurs de α s'approchent de $1/2$.

La longueur de localisation a (longueur de portée exponentielle de la fonction d'onde des porteurs localisés) peut-être déduite de T_0 :

$$\text{Dans le cas 2D :} \quad T_0 = \frac{27}{4\pi k_B N(E_F)} \frac{1}{a^2} \quad (4.17)$$

$$\text{Dans le cas 3D :} \quad T_0 = \frac{16}{k_B N(E_F)} \frac{1}{a^3} \quad (4.18)$$

T_0^α est déterminée à partir de la pente de la courbe d'équation : $\text{Ln}(\rho) = \text{Ln}(\rho(0)) + T_0^\alpha T^{-\alpha}$. Cette pente évoluant avec la concentration des porteurs [Quitmann1992], on en déduit que le rayon de localisation a dépend également de cette concentration. En fait, le rayon de localisation a diverge à la transition métal / semi-conducteur indiquant que les porteurs deviennent localisés du fait de la diminution du recouvrement des fonctions d'onde entre sites voisins. A la transition, le recouvrement est large, a diverge et lorsque le dopage à l'yttrium augmente (diminution du taux des porteurs), le taux de recouvrement diminue.

Un modèle présenté par Quitmann basé sur la notion de densité d'états explique la transition métal / semi-conducteur [Quitmann1992] pour les composés céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ils ont montré que pour les échantillons fortement isolants ($x > 0,8$ dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$), le niveau de Fermi se situait au-delà de la bande supérieure de conduction 3d du cuivre (UHB, Cf. paragraphe 1.4.2 et figure 1.17). Au fur et à mesure que la concentration en yttrium diminue (la concentration des porteurs augmente), ce niveau de Fermi pénètre dans la bande de conduction. En fait, l'énergie du niveau de Fermi ne varie

pas mais sa densité d'états augmente avec l'augmentation des porteurs et il y a une formation d'une bande centrale dans la bande de conduction dont la largeur augmente au fur et à mesure de l'augmentation des porteurs, comme le montre la figure 4.38.

Le changement de type de conduction (métallique vers semi-conducteur) en fonction du taux des porteurs est expliqué par le désordre introduit dans le système par la substitution de l'yttrium sur site calcium. Ce désordre correspond à la distribution aléatoire de l'yttrium et du calcium entre les plans CuO_2 . Anderson a montré que la présence d'un désordre (même faible) dans un système périodique entraîne la localisation des états électroniques dans les bords de la bande de conduction [Anderson1958]. Par conséquent, dans la même bande, des états localisés où la conduction se fait par saut coexistent avec des états délocalisés qui montrent une conductivité de type métallique. Si on appelle E_c (énergie de mobilité) l'énergie qui sépare les états localisés des états délocalisés, le type de conduction est défini par la différence entre E_F et E_c , le gap de mobilité $E_F - E_c$.

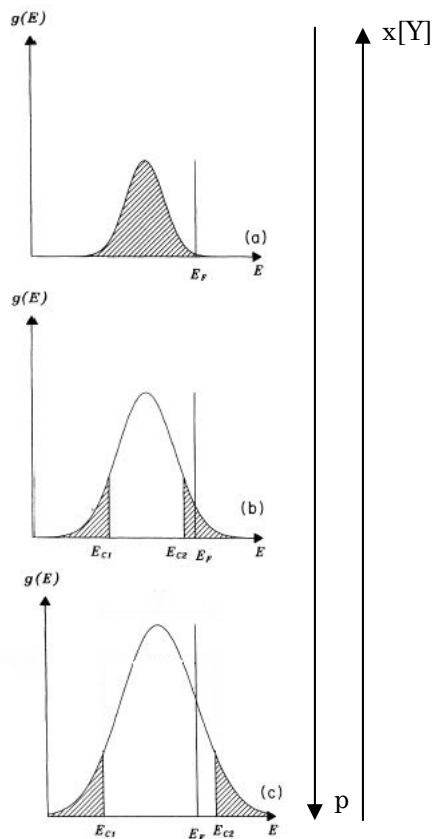


Figure 4.38 : Représentation schématique de la densité d'états $g(E)$ de la bande de conduction selon Quitmann [Quitmann1992] à trois niveaux de dopage x à l'yttrium dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. L'échelle verticale est identique pour les trois courbes et les états localisés sont représentés par les zones rayées.

$X[\text{Y}]$ important, concentration des porteurs faible. Tous les états sont localisés. Le mécanisme de conduction est de type VRH.

$X[\text{Y}]$ intermédiaire juste au dessus au-dessus de la concentration critique x_c de la transition métal / semi-conducteur.

$X[\text{Y}]$ inférieur à x_c , dopage faible et échantillons supraconducteurs.

$x[\text{Y}]$ indique la concentration en yttrium et p la concentration des porteurs de charge.

La figure 4.38 (a) présente la densité d'états de la bande de conduction pour des échantillons isolants (concentration de trous faible). Dans ce cas, tous les états sont localisés et le rayon de localisation a est faible.

A un taux de porteurs intermédiaires entre l'état isolant et l'état métallique, le recouvrement des fonctions d'onde entre sites voisins s'élargit (a augmente) et une bande étroite d'états délocalisés apparaît au centre de la bande de conduction (figure 4.38 (b)). L'augmentation du désordre avec l'augmentation du taux de calcium, localise les états en bords de bande. Le niveau de Fermi se rapproche de cette bande centrale mais est toujours situé dans la région des états localisés : la conduction se fait par un mécanisme VRH. A plus haute température, E_F se retrouve dans la région des états délocalisés et la conduction est de type métallique ($k_B T \geq E_F - E_c$). Juste en dessous de la température de transition

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

métal / semi-conducteur, la conductivité devient thermiquement activée et le rayon de localisation diverge.

Enfin, la figure 4.38(c) montre la bande de conduction pour les échantillons métalliques. Ces mêmes échantillons sont supraconducteurs à plus basses températures. La largeur de la bande centrale est importante et le faible désordre (il n'y a essentiellement que du calcium) entraîne une faible localisation en bord de bande. Le niveau de Fermi se situe dans la région des états délocalisés à cause de l'augmentation de la concentration en trous.

- *Etude de l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$*

La figure 4.39 présente la courbe de résistivité de l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En insert est représenté $\text{Ln}(\rho)$ en fonction de $T^{-\alpha}$. A très basse température ($T < 25$ K) on observe une chute de la résistivité que nous attribuons à l'écrantage des zones appauvries en yttrium qui restent supraconductrices. Au delà de 25 K, la résistivité décroît en fonction de la température. Une zone intermédiaire apparaît entre 25 et 50 K correspondant à un mélange de comportement semi-conducteur et supraconducteur. Au delà de 50 K jusqu'à 200 K, la courbe s'ajuste avec un mécanisme VRH dont l'exposant est $\alpha = 1/3$ (Equation (4.14)). Cependant au-delà de 150 K, l'ajustement est meilleur en considérant l'exposant $\alpha = 1$, soit un mécanisme thermiquement activé. Nous n'observons pas de température de transition métal / semi-conducteur en fonction de la température, celle-ci doit se situer à une valeur de température supérieure à 300 K.

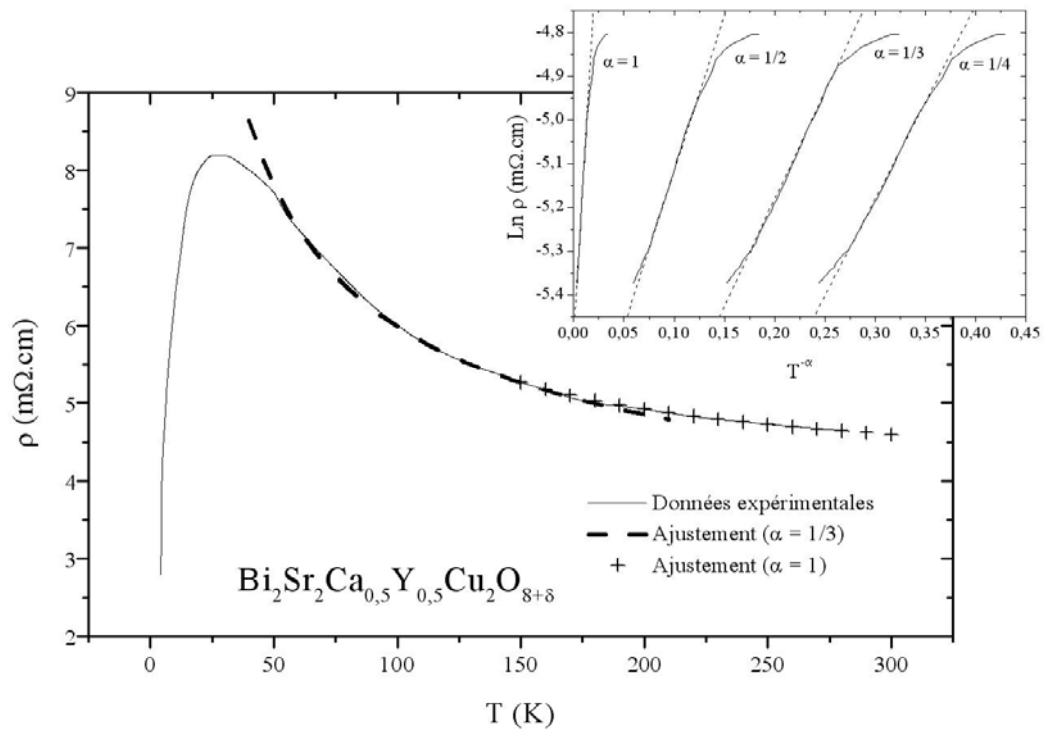


Figure 4.39 : Ajustements de la courbe de résistivité de l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. La résistivité est expliquée par un mécanisme de saut par trous entre 50 et 175 K et par un mécanisme thermiquement activé au delà de 150 K.

Notre choix $\alpha = 1/3$ (VRH 2D) se justifie dans le fait que c'est avec cet exposant que le plus large ajustement en température est observé.

Parmi les compositions étudiées et dopées à l'yttrium, nous n'avons élaboré qu'un seul composé semi-conducteur. Au prochain paragraphe, nous montrerons que les échantillons substitués en zinc présentent également une transition métal / semi-conducteur en fonction de la concentration de zinc, et nous discuterons de l'ensemble des valeurs obtenues.

A partir de l'équation (4.17) et en considérant une valeur de densité d'états comprise entre $N(E_F) = [0,18 ; 0,43]$ états/eV/Å² [Mandal1991] pour un mécanisme 2D, on détermine un rayon de localisation a compris entre $[35,0 ; 22,5]$ Å. Ce rayon est comparable à ceux cités pour ce composé [Awana1993; Mandal1991; Sumana Prabhu1994]. Sa valeur assez importante montre que l'échantillon semi-conducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est proche de la composition de la transition métal / semi-conducteur. Dans la description de la bande de conduction proposée sur la figure 4.38, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ se situe dans le cas (b).

4.4.2.4 Effet de la substitution du zinc dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Après avoir examiné l'évolution de la résistivité en fonction de la température et du dopage en yttrium, on va étudier maintenant l'effet de la substitution d'une impureté non magnétique sur site cuivre, le zinc, sur les propriétés de transport.

Pour cette étude nous avons examiné deux séries :

- ➔ une première série où le taux de zinc est fixé ($y \sim 0,06$) et la concentration en yttrium varie : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. Le taux de zinc a été fixé à 0,06 car selon certains auteurs on est proche de la concentration de saturation de zinc dans la structure [Kluge1995] et de plus, il s'agit de la stœchiométrie où Akoshima et al. observent une décroissance anormale de la température critique [Akoshima1998].
- ➔ Une seconde série où la concentration en zinc varie entre 0,06 et 0,1 et le taux en yttrium est fixé à $x = 0,3$ (c'est également à cette concentration qu'Akoshima a observé la décroissance anormale).

La figure 4.40 (a) présente l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température pour les échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($0,25 < x < 0,45$) et (b) l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($0,06 < y < 0,1$).

Pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, on observe également une transition métal / semi-conducteur en fonction de la concentration en yttrium. La composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est supraconductrice à très basse température ($T < 10$ K), mais semi-conductrice : en fait cette composition est proche de la composition de transition métal / semi-conducteur et peut être décrite comme un mélange de zones supraconductrices et semi-conductrices. Les transitions sont également larges reflétant les hétérogénéités de ces céramiques.

Par ailleurs, la résistivité des échantillons croît de façon importante en fonction de l'augmentation de la concentration en zinc comme le montre la figure 4.40(b) où la résistivité est représentée en échelle logarithmique. En dessous d'une concentration en zinc de 0,06, les échantillons sont supraconducteurs et au-delà de ce taux : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ est semi-conducteur et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_{8+\delta}$ est isolant.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

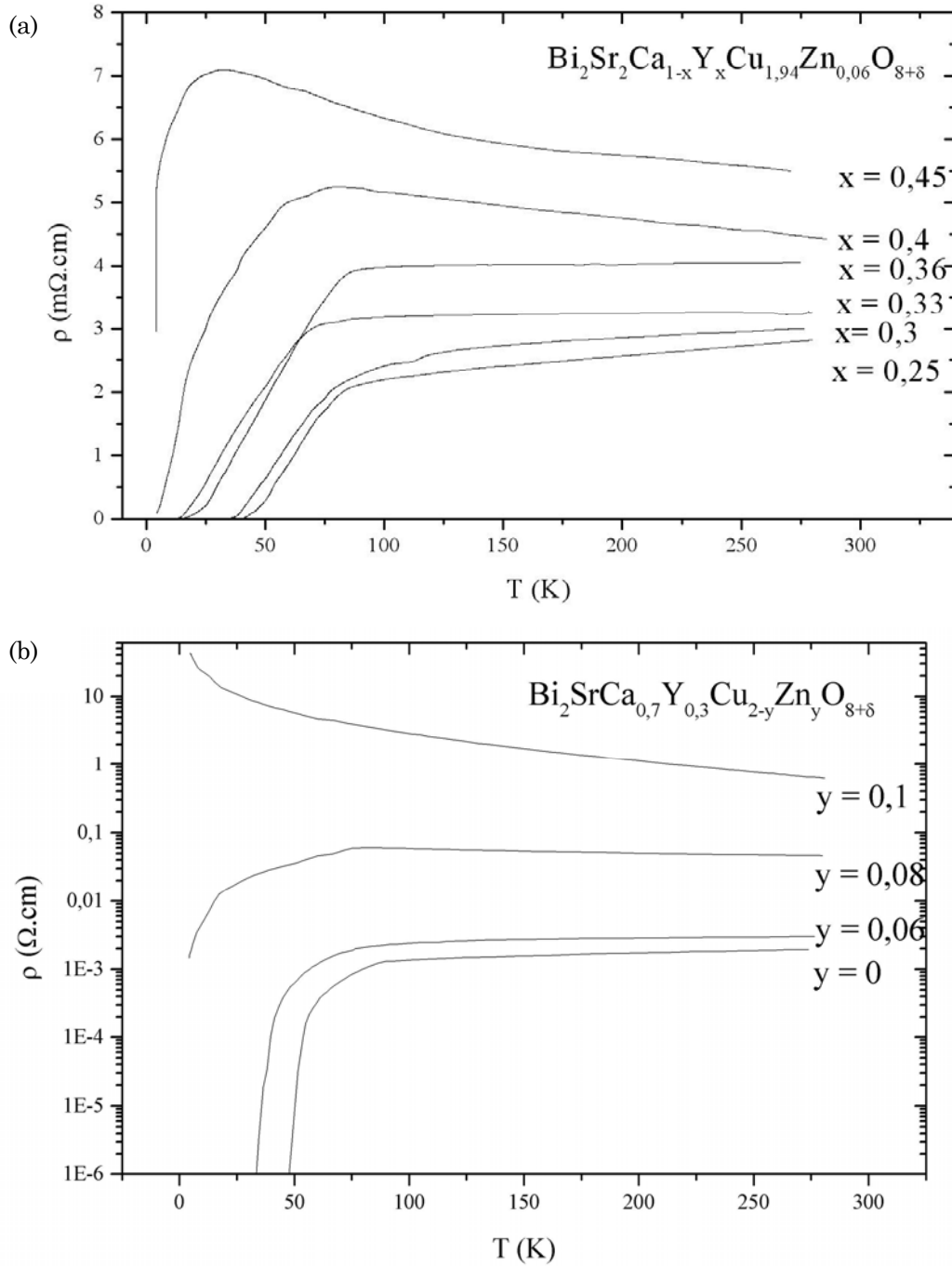


Figure 4.40 : (a) Evolution de la résistivité pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

• Evolution de la température critique T_c

De la même façon que nous avons représenté l'évolution de la température critique pour les compositions dopées à l'yttrium (figure 4.32), la figure 4.41 représente l'évolution de la température critique avec et sans substitution du zinc en fonction de la concentration en yttrium.

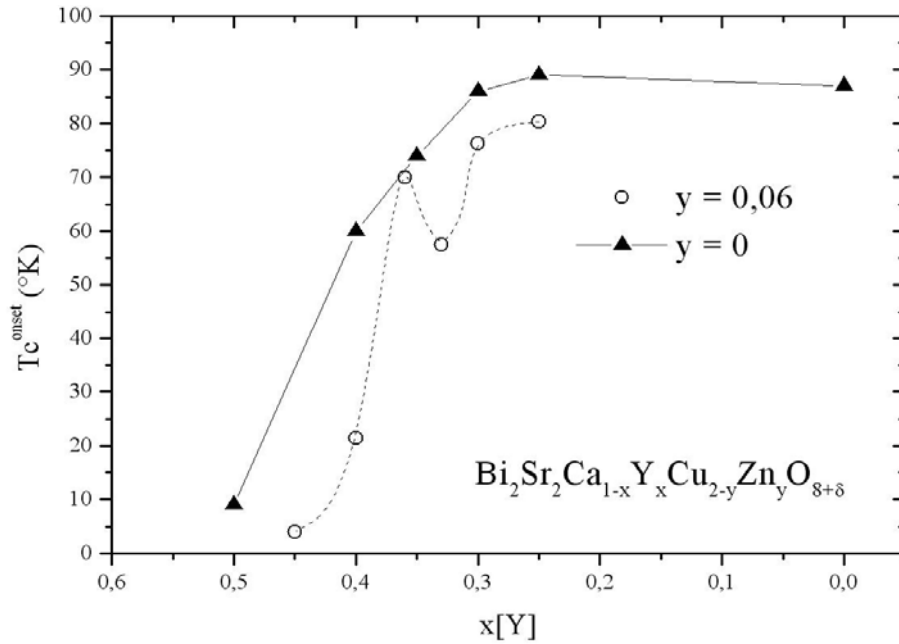


Figure 4.41 : Evolution de la température critique pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

De façon générale, les compositions avec du zinc ont une température de transition supraconductrice plus faible que les mêmes compositions sans zinc comme le montre la figure 4.41. Comme Akoshima l'a déjà montré [Akoshima1998], on retrouve une « anomalie » sur la courbe pour la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0,33$ et $y = 0,06$) où la température critique diminue plus fortement.

Ces auteurs ont attribué cette décroissance de la température critique comme une signature de piégeage de stripes dynamiques par le zinc. Tranquada et al. ont observé des stripes statiques dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ [Tranquada1995]. Ils ont montré que cette composition avait une concentration en trou de $1/8$ par site cuivre et que le dopage au néodyme piégeait les stripes dynamiques (Cf. § 1.5). En comparaison, Akoshima et al., ont attribué l'anomalie de T_c aux piégeages des stripes dynamiques et nos résultats semblent confirmer cette éventualité. Soulignons cependant que la mise en ordre des charges constitue un phénomène local. Il paraît donc difficile de l'observer par des mesures globales tel que le transport.

Un fait notoire qui ressort de nos travaux après l'analyse RX de ces échantillons, est que la diminution anormale de T_c pour l'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est liée à l'anomalie de la longueur des paramètres de maille **a** et **b** (figure 4.19) et à l'accroissement irrégulier de la largeur à mi-hauteur des pics (figure 4.20). Cela signifie qu'il y a plus de désordre dans la structure pour cette composition et qu'il pourrait exister une corrélation entre le changement structural et la chute observée de température critique.

Après s'être intéressé à l'évolution des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux de zinc fixe à $y = 0,06$, on va étudier les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec un taux d'yttrium fixe et un taux de zinc variable.

D'après nos travaux (Cf. figure 4.40(b)), la concentration critique de zinc qui sépare les compositions métalliques des compositions semi-conductrices est compris entre $y = 0,06$ et $0,08$. La figure 4.42 représente l'évolution de la température critique pour les compositions supraconductrices en comparaison avec des travaux publiés par Kluge et al. et Akoshima [Akoshima1998; Kluge1995].

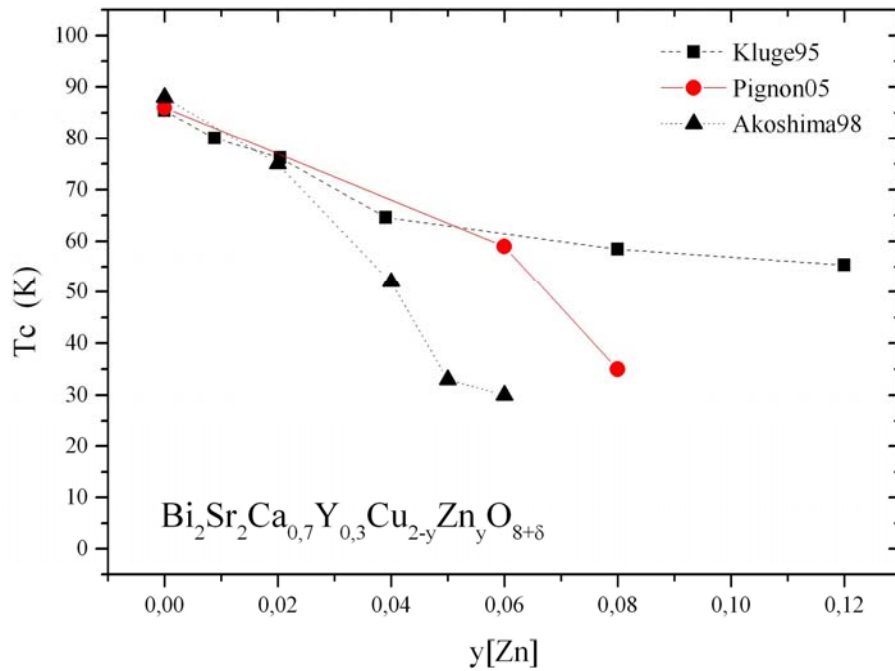


Figure 4.42 : Evolution des températures critiques pour les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Au delà de la concentration en zinc de 0,08, nous n'observons plus de supraconductivité dans nos échantillons. Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Kluge qui ont déterminé une température critique pour les mêmes compositions. Selon ces auteurs, un taux de zinc de 0,06 correspond à la limite de solubilité du zinc dans la structure. Ils en déduisent qu'en dessous de ce taux la variation de la température critique est linéaire en fonction du taux de zinc, et qu'au dessus, le zinc n'entre plus dans la structure et que les propriétés supraconductrices du matériau ne sont plus affectées.

Quant à Akoshima et al. [Akoshima1998], ils montrent au contraire une diminution plus importante de la température critique en fonction du taux de zinc.

- *Etude de la partie linéaire de la résistivité*

La figure 4.43 représente l'évolution de la résistivité résiduelle et de la pente telle que $\rho = \rho_0 + (d\rho/dT) \cdot T$ pour la partie métallique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ avec $x < 0,4$.

Sans surprise, les résistivités résiduelles des échantillons avec zinc sont supérieures. Comme nous l'avons expliqué, celles-ci reflètent les interactions électrons/défauts-impuretés. Le zinc agissant comme une impureté, ρ_0 augmente.

Par contre, comme pour les échantillons sans zinc ($x[\text{Y}] < 0,3$), on observe une diminution de la pente de la partie métallique. Cette baisse est en désaccord avec la diminution du taux des porteurs. Cette différence est observée pour des compositions proches de la composition critique qui sépare le comportement métallique du comportement semi-conducteur. On peut donc supposer que cette pente correspond à la somme de zones métalliques avec des zones semi-conductrices. Ces dernières ayant une pente négative, la pente résultante est abaissée. Cette diminution de la pente est donc plus à attribuer à des hétérogénéités de compositions grains à grains qu'à des phénomènes physiques intra-grains.

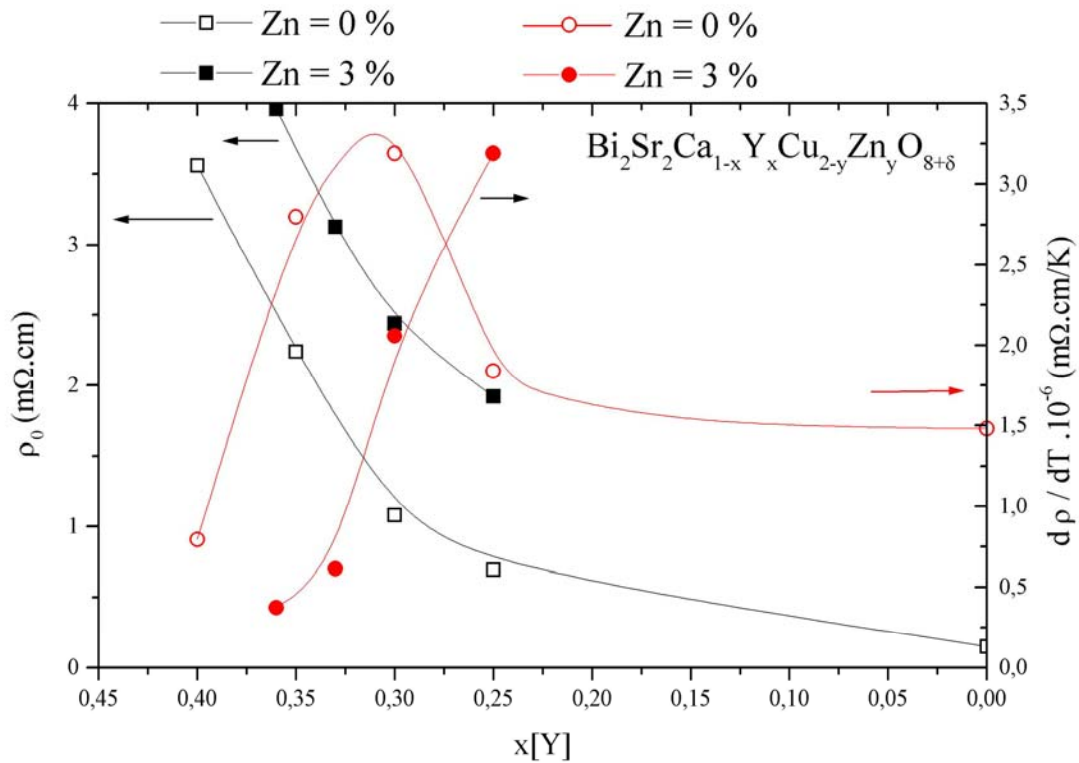


Figure 4.43 : Evolution de la résistivité résiduelle et de la pente des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

- Etude des échantillons semi-conducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

Kluge et al. ne présentent pas les courbes de résistivité de leurs travaux : on ne peut donc pas savoir si certaines de leurs compositions dopées présentent un caractère semi-conducteur. A contrario, Akoshima et al. présentent les courbes de résistivité et ils observent une transition métal / semi-conductrice en fonction du taux de zinc. Un résultat qu'ils observent et que nous observons également est que certaines de leurs compositions semi-conductrices présentent, comme notre échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, un comportement supraconducteur à basse température. Ce résultat est différent des compositions dopées yttrium, exemptes de zinc, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ où les compositions semi-conductrices à haute température ne sont pas supraconductrices à basse température. Ce résultat suggère que le mécanisme de conductivité VRH (et donc la localisation des états) n'est pas uniquement lié qu'à la concentration des porteurs (qui varient très peu avec la substitution au zinc) mais également au désordre qu'entraîne la substitution. Aux vues des résultats, on peut déduire que le désordre créé par la substitution est plus important dans le cas du zinc que celui créé par l'yttrium.

Pour mieux étudier cet aspect, nous avons déterminé le rayon de localisation a de nos échantillons $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ présentant un caractère semi-conducteur. L'ensemble des courbes est présenté sur la figure 4.44.

L'échantillon $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ est ajusté sur un large intervalle de température avec un mécanisme VRH bi-dimensionnel ($\alpha = 1/3$). Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en zinc, un changement de mécanisme de conduction 2D ($\text{Zn} = 0,06$ et $0,08$) à 3D ($\text{Zn} = 0,1$) est observé.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

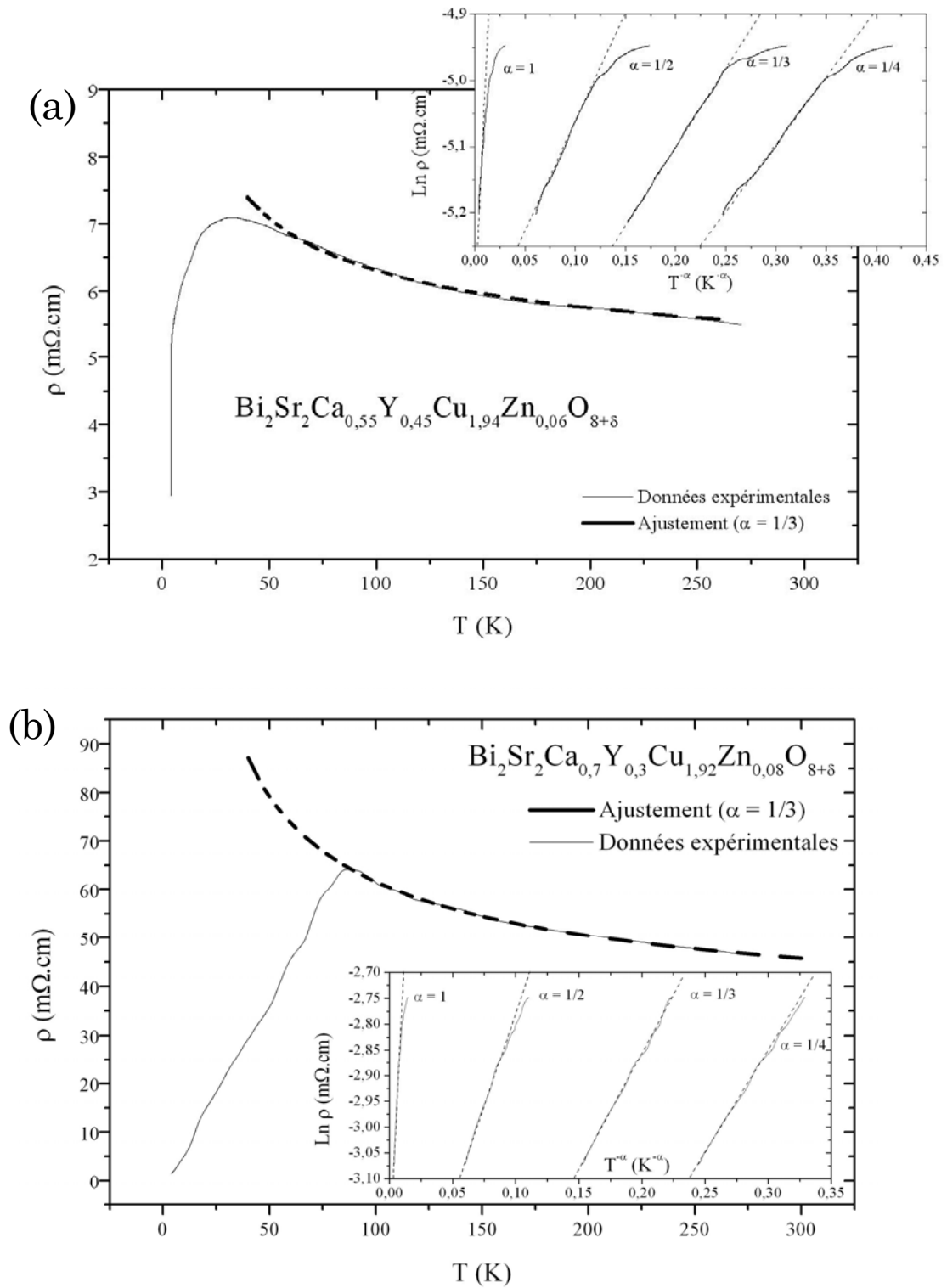


Figure 4.44 : Ajustement VRH des compositions semi-conductrices $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$: (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+\delta}$ et (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_{1.92}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{8+\delta}$.

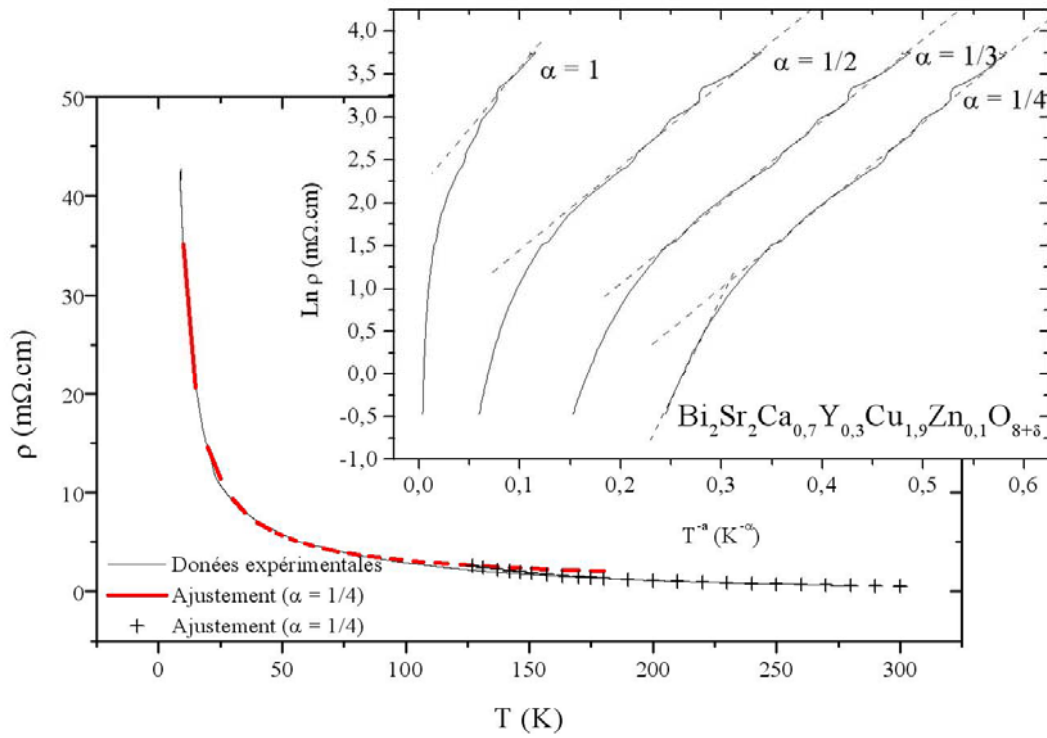


Figure 4.45 : Ajustement VRH de la composition semi-conductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{8+\delta}$.

Comme nous l'avons vu précédemment, pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, le rayon de localisation a est déterminé à partir de la valeur T_0 déduite des ajustements (Cf. équations (4.17) et (4.18)).

Pour le calcul, nous avons utilisé les valeurs de densité d'états suivantes, proposées par Mandal et al. [Mandal1991] : en 2D $N(E_F) = 18 - 43 \cdot 10^{-2}$ états/eV/Å² et en 3D $N(E_F) = 2,25 - 5,62 \cdot 10^{-2}$ états/eV/Å³. Le tableau 4.46 résume l'ensemble des valeurs obtenues pour nos compositions semi-conductrices.

	Dimensionnalité	T_0 (K)	a (Å)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par l'yttrium)	2D	113	22,5 - 35
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.55}\text{Y}_{0.45}\text{Cu}_{1.94}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par l'yttrium et le zinc)	2D	19	76 - 118
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_{1.92}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par le zinc)	2D	10	55- 85
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{8+\delta}$ (Localisation par le zinc)	3D	9185	6,5 – 8,6

Tableau 4.46 : Récapitulatif des valeurs T_0 et rayon de localisation déterminés sur les compositions semi-conductrices.

Plus la substitution en zinc est importante, plus le rayon de localisation est petit. Ce résultat est comparable au dopage à l'yttrium, hormis que la concentration en zinc introduite ici ($y = 0,06$ à $0,1$ soit 3 à 5 %) est très inférieure à la concentration en yttrium ($>$

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

50 %) pour obtenir le même résultat. Le comportement VRH observé ne peut pas être seulement attribué qu'à la variation des porteurs qui est faible pour les substitutions en zinc.

Puisque le rayon de localisation évolue dans le même sens que le recouvrement des fonctions d'onde, on en déduit que le recouvrement est très faible pour les compositions fortement dopées en yttrium et pour les compositions en zinc. Puisque le mécanisme VRH est lié aux sauts entre états localisés, cela signifie qu'une faible quantité de zinc entraînerait une localisation plus importante des porteurs.

Ceci peut-être expliqué par le fait que la substitution du zinc s'effectue dans les plans CuO_2 alors que celle de l'yttrium se fait entre les plans conducteurs. Nous avons montré que la localisation était expliquée par la distribution aléatoire yttrium/calcium. L'augmentation de la conductivité entre états localisés s'effectue par la diminution du taux de recouvrement des fonctions d'onde et cela perpendiculairement aux plans conducteurs (Cf. 4.47 gauche). Or le zinc se distribue aléatoirement dans les plans conducteurs. Par conséquent la diminution du recouvrement des fonctions d'onde s'effectue plus rapidement dans ces mêmes plans (Cf figure 4.47 droite). La conductivité entre états localisés apparaîtrait plus rapidement en fonction de la substitution au zinc.

Pour résumer, l'origine du comportement semi-conducteur que l'on observe pour les échantillons dopés yttrium et dopés yttrium/zinc semble être la même : i.e. conductivité entre états localisés des porteurs. La localisation est expliquée par la distribution aléatoire de l'yttrium sur site calcium et/ou du zinc sur site cuivre. On suppose que la conductivité entre états localisés se forme plus vite pour la substitution au zinc car celui-ci est directement substitué dans les plans conducteurs et que la diminution du recouvrement des fonctions d'onde y est plus effective. La figure 4.47 résume l'ensemble de ces résultats.

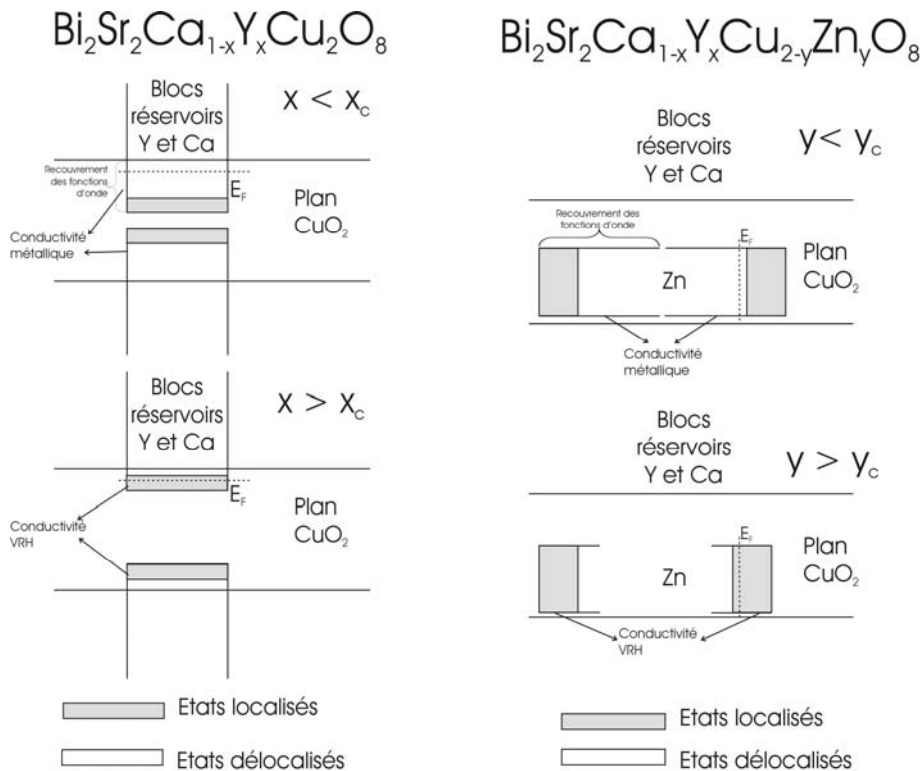


Figure 4.47 : Evolution du recouvrement des fonctions d'onde en fonction du dopage à l'yttrium (gauche) et de la substitution au zinc (droite). Le recouvrement diminue plus rapidement lors de la substitution au zinc. La conductivité entre états localisés apparaît plus rapidement lors du dopage au zinc.

4.4.2.5 Influence de la nature du dopant sur site calcium dans les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Après avoir étudié le comportement des céramiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$, nous nous proposons d'étudier l'influence d'autres dopants sur site calcium avec des rayons ioniques. En plus de l'effet du dopage, nous allons également nous intéresser à l'effet de l'impureté zinc. Pour cela, nous allons déterminer l'évolution des températures critiques de ces compositions. Ces températures seront déduites de mesures de résistivité.

Dans cette étude, nous doperons au gadolinium, à l'euporium, au samarium, au néodyme et au lanthane ; c'est à dire les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{R}_{0,33}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec **R = Y, Gd, Eu, Sm, Nd et La**.

Plus de précisions sur l'effet de ces dopants sont données dans le paragraphe 2.1.2.4. La concentration $x[\text{R}] = 0,33$ en dopant a été choisie parce que, associée à la concentration de $y[\text{Zn}] \sim 0,06$ en zinc, cette composition correspond à une forte diminution de la température critique [Akoshima1998; Ilonca2000].

Il faut noter que le dopage en oxygène des différents composés est comparable, les traitements thermiques ayant été réalisés dans les mêmes conditions de durée et de température et sous air. Ayant une concentration équivalente en oxygène, les effets du observés sont les conséquences directes des différents dopants.

Pour modifier les fluctuations antiferromagnétiques, du zinc a été substitué sur le site cuivre avec une concentration $y = 0,06$: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{R}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

L'ensemble des poudres a été synthétisé par voie citrate modifiée en suivant le protocole présenté dans le paragraphe 4.2. Les poudres ont été caractérisées aux rayons X et ne présentent pas de phases secondaires, semblant indiquer que les dopants sont bien insérés dans la structure. Les analyses EDS ont confirmé l'homogénéité stœchiométrique des compositions. Certaines compositions sont indiquées ci-dessus :

Dopage en La : $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_{1,78}\text{Ca}_{0,73}\text{La}_{0,36}\text{Cu}_{1,99}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en La/Zn : $\text{Bi}_{2,02}\text{Sr}_{1,78}\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,37}\text{Cu}_{1,96}\text{Zn}_{0,07}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en Nd : $\text{Bi}_{2,05}\text{Sr}_{1,68}\text{Ca}_{0,73}\text{Nd}_{0,36}\text{Cu}_{1,99}\text{O}_{8+\delta}$

Dopage en Nd/Zn : $\text{Bi}_{2,01}\text{Sr}_{1,81}\text{Ca}_{0,74}\text{Nd}_{0,35}\text{Cu}_{1,96}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{8+\delta}$

Les compositions sont toutes légèrement déficitaires en strontium. Nous avons souligné au § 2.1.2.4, que le lanthane ne pouvait se substituer sur site strontium. Cela reste à vérifier.

Nous allons nous intéresser à l'effet (i) du rayon ionique, (ii) du moment magnétique du dopant et (iii) du zinc, sur l'évolution de la température critique.

Le tableau 4.48 présente le rayon ionique [Shannon1976] et le moment magnétique des dopants ici étudiés [Trémollet2000].

R	r_i (Å)	m_{eff} (μ_B)
Y^{3+}	1,04	0
Gd^{3+}	1,078	7,94
Eu^{3+}	1,087	0
Sm^{3+}	1,098	0,85
Nd^{3+}	1,123	3,62
La^{3+}	1,172	0

Tableau 4.48 : Rayon ionique et moment magnétique des dopants ici utilisés.

• *Etude des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$*

Les courbes de résistivité obtenues sont montrées sur la figure 4.49.

A haute température, les échantillons dopés yttrium et lanthane sont les seuls à montrer un caractère métallique ($d\rho/dT > 0$). Les autres échantillons sont semi-semiconducteurs ($d\rho/dT < 0$) et l'évolution de la résistivité avec la température est linéaire : la conductivité ne peut pas être décrite par un mécanisme VRH.

Tous les échantillons ici étudiés sont supraconducteurs à basse température, l'évolution de leur température critique est représentée sur la figure 4.51.

Il est difficile de faire une corrélation entre le moment magnétique et les valeurs de résistivité. En effet, les deux échantillons diamagnétiques (europium et lanthane) correspondent aux deux courbes extrêmes de la figure 4.49.

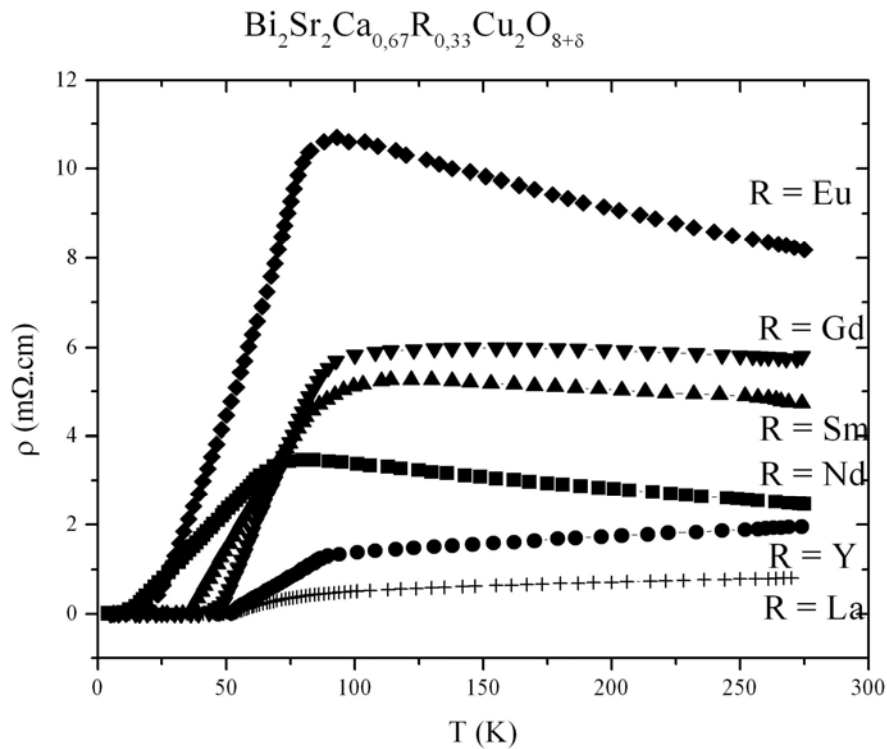


Figure 4.49 : Courbes de résistivité des échantillons dopés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

• *Etude des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$*

L'effet combiné de substitutions sur site calcium et zinc sur site cuivre conduit aux courbes de résistivité obtenues sont montrées sur la figure 4.50.

Dans l'ensemble les échantillons sont semi-conducteurs à haute température, hormis l'échantillon dopé yttrium. Cependant, la pente correspondante est relativement faible. Les échantillons sont également supraconducteurs à basse température. Leurs températures critiques sont présentées sur la figure 4.51.

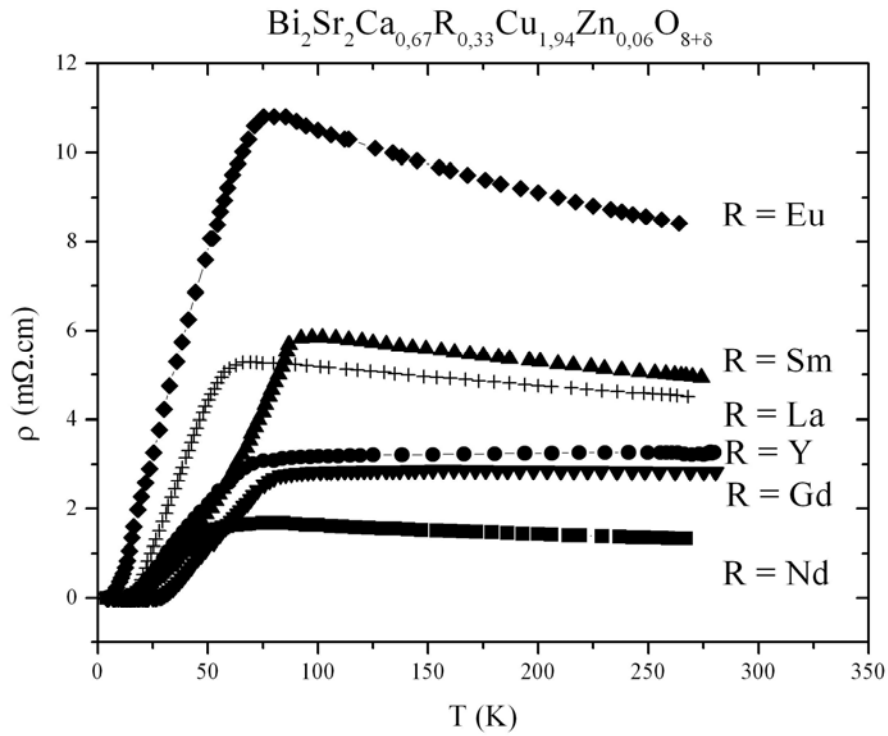


Figure 4.50 : Courbes de résistivité des échantillons dopés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

- *Evolution de la température critique des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$*

L'évolution des températures critiques, déduites des courbes de résistivité des figures 4.49 et 4.50, est représentée en fonction du rayon ionique des dopants sur la figure 4.51.

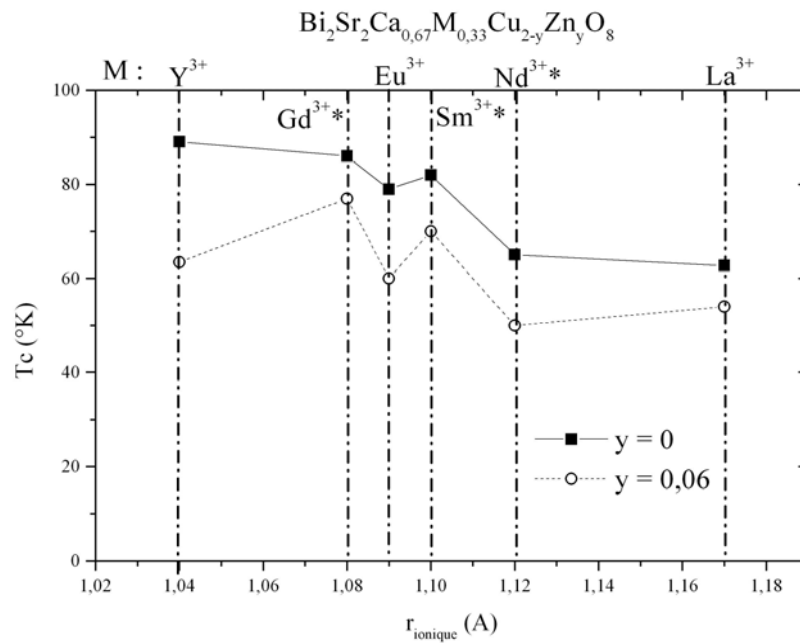


Figure 4.51 : Evolution des températures critiques des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ en fonction du rayon des dopants R^{3+} . L'astérisque * indique les dopants magnétiques.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Pour les compositions sans zinc, la température critique diminue lorsque le rayon ionique des dopants augmente. Cela suggère qu'il y a une corrélation entre la supraconductivité, ici avec la température critique, et la structure de ces échantillons. Des travaux complémentaires de ces structures permettront de le vérifier.

On observe une diminution de la température critique lorsque le zinc est inséré sur le site du cuivre. L'évolution des T_c en fonction du rayon des dopants est comparable entre les échantillons substitués et non-substitués en zinc.

De façon générale, le magnétisme du dopant, hors plans conducteurs, a peu d'effet sur la température critique. Les dopants non-magnétiques (ici lanthane et europium, mais pas yttrium) semblerait diminuer la température critique. Le magnétisme joue un rôle primordial sur les phénomènes d'ordre ayant un lien étroit avec l'apparition ou non de la supraconductivité. C'est ce que l'on observe par la substitution du zinc (diamagnétique) qui vient troubler l'ordre antiferromagnétique des plans conducteurs (Cf §1.7). Des mesures de susceptibilité magnétique doivent être réalisées afin d'approfondir et coupler les résultats avec ceux des mesures de résistivité sur ces composés.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé et étudié des poudres céramiques de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par diffraction de RX et par microscopie électronique à balayage, des poudres de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ synthétisées par voie solide et par voie citrate modifiée. Les diffractogrammes obtenus et les microstructures mettent en évidence que la voie citrate modifiée donne des poudres monophasées, avec des grains homogènes contrairement aux poudres synthétisées par la voie solide habituellement utilisée. C'est donc à partir de cette voie citrate modifiée que les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ont été synthétisées.

L'étude des diagrammes RX montre que l'élément yttrium s'insère correctement dans la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Lorsque la concentration en yttrium augmente, il y a augmentation des paramètres de maille a et b , et diminution du paramètre c . L'étude montre également qu'il y a plus de défauts suivant les directions $(00l)$ et particulièrement pour un taux d'yttrium x compris entre 0,3 et 0,4. Lorsque le zinc est substitué sur site cuivre, on retrouve ces mêmes résultats, mais on observe également une augmentation du paramètre a , accompagné d'une diminution de b , dans l'intervalle $x \sim [0,3 ; 0,4]$.

Les micrographies MEB ont montré que la taille des grains diminuait lorsque le dopage en yttrium augmente. Une étude dilatométrique a permis de montrer que la densification de l'ensemble des céramiques à base de bismuth était difficile.

Les analyses EDS/WDS ont permis de vérifier la bonne stœchiométrie de ces échantillons céramiques. Les analyses thermogravimétriques montrent que la concentration en oxygène ne varie en fonction du dopage.

Les mesures d'aimantation effectuées montrent une diminution du volume supraconducteur en fonction de l'augmentation du dopage en yttrium de ces compositions. Ce même résultat est obtenu, avec une diminution plus forte, sur les compositions où l'impureté zinc est insérée. Cette analyse ne montre néanmoins aucune variation de la température critique lorsque le zinc est inséré dans les compositions. Ce résultat suggère qu'il existe des hétérogénéités de composition avec des régions riches et pauvres en zinc.

Les études de résistivité effectuées sur les compositions sans zinc font apparaître une valeur de composition critique x_c en yttrium. En dessous de cette valeur, les

compositions sont métalliques à haute température et supraconductrices à basse température. Au dessus de x_c , elles présentent une conductivité de type VRH. Le même changement est observé avec la substitution en zinc. La concentration critique de zinc y_c ($y \sim 0,06$ soit 3%) est nettement inférieure à x_c de l'yttrium ($x \sim 0,5$ soit 50 %). Si le mécanisme VRH observé à forte concentration en yttrium est lié au désordre (distribution aléatoire Y^{3+} sur Ca^{2+}) qui entraîne la localisation des états en bord de bandes de conduction, nos résultats semblent montrer que cette localisation est plus efficace par l'impureté zinc. Cette augmentation plus rapide de la localisation par le zinc peut s'expliquer par le fait que sa substitution a lieu directement dans les plans conducteurs.

Pour la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, on obtient une chute plus brutale de la température critique. Selon certains auteurs, cette dépression est une signature de stripes statiques. Le désordre structural et la diminution ou de l'augmentation irrégulière des paramètres de maille a ou b observés pour cette composition pourrait expliquer également cette chute de température critique. Cela rejoindrait le scénario de piégeage structural de stripes dans le composé $\text{La}_{1,475}\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,125}\text{CuO}_4$ par le néodyme [Tranquada1995].

Nous avons également étudié l'influence d'autres dopants sur site calcium : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ ($R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ et La). L'ensemble des compositions sont supraconductrices et leurs températures critiques diminuent au fur et à mesure que le rayon ionique de R augmente pour les compositions sans zinc. Lorsque celui-ci est inséré, les températures critiques sont abaissées, en accord avec le caractère diamagnétique du zinc.

Les céramiques ici élaborées par voie citrate modifiées sont monophasées et présentent des propriétés physiques intéressantes et relativement cohérentes avec les autres études de la littérature. Voilà pourquoi, nous les utiliserons comme précurseurs pour la croissance de monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$, dans le but de comparer leur comportement à celui de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

IV. ETUDE DE CERAMIQUES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

CHAPITRE V

Croissance cristalline de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

5.1 Diagramme de phase des cuprates de bismuth	155
5.2 Croissance cristalline par fusion de zone	156
5.2.1 Principe du four à image.	156
5.2.2 Fusion de zone appliquée à un composé non congruent	158
5.3 Croissance cristalline de la composition non dopée.....	159
5.3.1 Poudres et mise en forme des barreaux	159
5.3.2 Optimisation des paramètres de croissance	160
5.3.2.1 Croissance avec une pastille de solvant.....	160
5.3.2.2 Influence de la densification du barreau	160
5.3.2.3 Croissance des monocristaux.....	164
5.3.3 Caractérisation des monocristaux.....	165
5.3.3.1 Analyses MEB/EDS-WDS.....	165
5.3.3.2 Diffraction des rayons X	166
5.3.3.3 Analyse MET à haute résolution.....	166
5.3.3.4 Mesure d'aimantation	167
5.3.3.5 Mesure de transport.....	168
5.3.4 Conclusion.....	169
5.4 Croissance de monocristaux substitués $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$	169
5.4.1 Croissance de monocristaux de composition nominale	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$	
5.4.1.1 Analyses MEB/EDS-WDS.....	170
5.4.1.2 Mesures de transport	171
5.4.1.3 Conclusion.....	172
5.4.2 Courbe de distribution	172
5.4.3 Croissance de monocristaux de composition finale	
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$	174
5.4.3.1 Analyses EDS-WDS	174
5.4.3.2 Mesures d'aimantation	175
5.5 Conclusion	175

5. Croissance cristalline de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ par fusion de zone

Nous avons montré dans le dernier chapitre que les propriétés physiques étaient modifiées par les joints de grains présents dans les céramiques. Pour analyser les propriétés intrinsèques des matériaux, il est nécessaire d'étudier des monocristaux. Notre étude de conductivité optique sur le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ a montré l'anisotropie électronique des cuprates et donc l'importance d'étudier des échantillons monocristallins.

Pour comparer le diagramme de phase (T, dopage) du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ avec celui de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, et analyser l'influence de l'impureté zinc, nous allons nous intéresser à la synthèse de monocristaux de cuprates de bismuth.

La croissance cristalline des cuprates est une croissance complexe car ces composés sont à fusion non congruente : le solide se décompose en un solide et un liquide de compositions différentes. Lors de la recristallisation, des conditions stationnaires de croissance et des vitesses de solidification très lentes sont nécessaires pour obtenir le cristal souhaité. De plus le diagramme de phase thermodynamique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ comporte un nombre important de phases en équilibre autour de cette composition : l'élaboration du monocristal de stœchiométrie désirée est d'autant plus difficile. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi la croissance de cristaux par la technique de fusion de zone dans un four à images, qui devrait permettre la croissance de larges monocristaux.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé le diagramme de phase de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, nous allons montrer pourquoi la croissance de monocristaux par fusion de zone dans un four à image est une technique particulièrement intéressante. Ensuite, l'optimisation des paramètres de croissance sera présentée et l'influence des substitutions (Y et Zn) sera étudiée. Avant d'analyser les propriétés physiques, la structure, la composition et la morphologie des monocristaux synthétisés seront caractérisés.

5.1 Diagramme de phase des cuprates de bismuth

Les cuprates supraconducteurs sont généralement composés d'au moins quatre éléments chimiques. Par conséquent, leurs diagrammes de phase sont complexes. Une revue de ces diagrammes de Whilter et al. [Whilter1991] montre que l'ensemble de ces cuprates ont une fusion non congruente. Ces mêmes auteurs ont montré que le système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ est très complexe et présente une vingtaine de phases. Parmi ces phases, trois sont plus étudiées du fait de leurs propriétés supraconductrices : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201) ; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) ; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223). Il existe un équilibre thermodynamique qui entraîne régulièrement la présence de ces trois phases dans les compositions. La figure 5.1 présente à titre d'exemple, des diagrammes de phases schématisés de cuprates de bismuth.

La technique la plus employée de croissance cristalline de cuprates de bismuth est la technique dite de flux [Ruyter1994]. Elle consiste à porter à haute température un mélange d'oxydes et de carbonates en poudre avec CuO ajouté en excès pour jouer le rôle de flux. Ce mélange subit un traitement thermique adapté qui permet, d'une part, de décarbonater, et d'autre part, de cristalliser la phase désirée par une descente lente et contrôlée en température. La vitesse de refroidissement et le gradient de température dans le creuset sont des paramètres essentiels à contrôler durant la croissance. De la matrice

obtenue, on extrait les monocristaux sous forme de petites plaquettes de taille d'environ $1 \times 0,5 \times 0,02 \text{ mm}^3$.

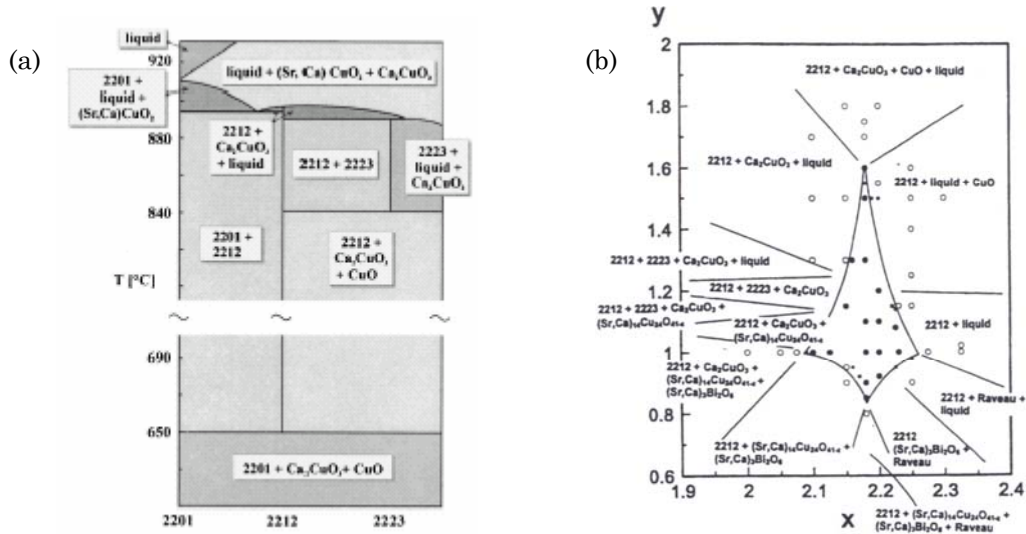


Figure 5.1 : (a) Diagramme de phase schématique de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n-1\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ selon Liang [Liang2002]. (b) Région monophasée de Bi-2212 (au centre du diagramme) pour des compositions $\text{Bi}_x\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ avec $2 < x < 2.35$ et $0.7 < y < 2$ à 820-870°C sous air, d'après Majewski et al. [Majewski1996]. « Raveau » : Bi-2201 ; ○ : échantillons multiphasés ; ● : échantillons monophasés.

5.2 Croissance cristalline par fusion de zone dans un four à image

Dans cette thèse, nous nous proposons de croître des monocristaux par la technique de fusion de zone dans un four à image, opérationnelle au laboratoire. Cette technique réside sur une cristallisation à partir d'une zone fondue [Gu1993; Liang2002; Maljuk2001; Menken1991; Takekawa1988]. Elle présente deux principaux intérêts par rapport à la technique de flux : (1) Il n'y a pas de contact entre le creuset et la composition, on s'affranchit ainsi d'une éventuelle pollution du creuset et (2) la technique de fusion de zone devrait permettre la croissance de monocristaux plus larges que ceux obtenus par flux. Des monocristaux de grande taille permettront une étude par spectroscopie infrarouge. En effet, une surface de monocristal de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ est souhaitable pour l'obtention d'un bon signal dans la gamme FIR et à basse température (Cf. § 2.2.1.4).

5.2.1 Principe du four à image

Le principe du four à image réside sur la focalisation de la lumière en un seul point à l'aide de miroirs elliptiques et de lampes halogènes (Cf. figure 5.2(a)). Un réglage préalable précis des lampes est nécessaire pour optimiser la focalisation.

Le matériau est constitué de deux parties : le barreau d'alimentation qui doit être long, homogène et dense, et le germe constitué de préférence du même matériau.

Avant le début de la croissance, le barreau d'alimentation doit être correctement aligné avec le germe. Cette initialisation est nécessaire pour bien axer la rotation durant la croissance dans le plan de focalisation des lampes. L'extrémité du barreau d'alimentation est placée dans la zone de fusion.

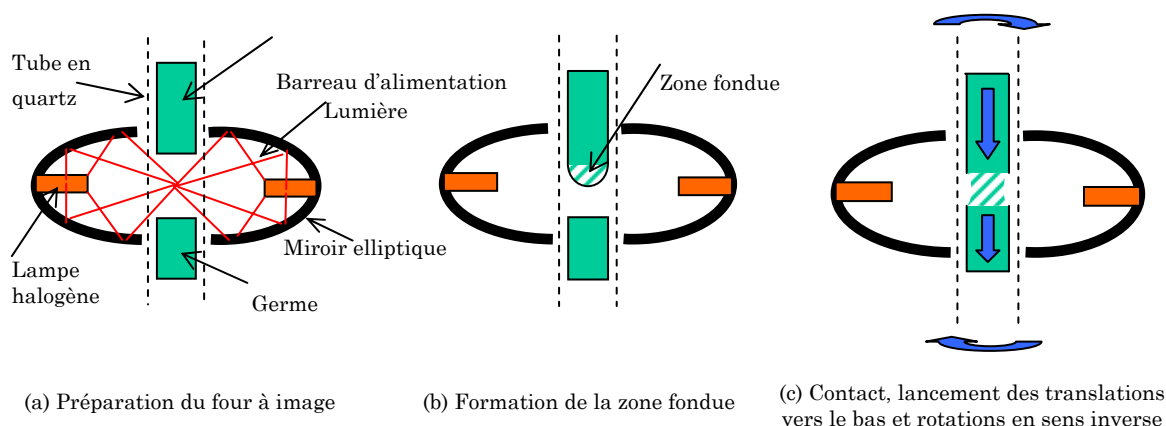


Figure 5.2 : Représentations schématiques des étapes de la croissance cristalline par fusion de zone dans un four à images. Sur les figures (b) et (c), la lumière n'est pas représentée pour alléger les schémas.

Le barreau d'alimentation est chauffé localement par absorption d'énergie lumineuse et l'on crée ainsi un fort gradient thermique au sein du matériau. Si la puissance lumineuse fournie est assez importante, le barreau fond (Figure 5.2.(b)). Lorsque la goutte formée est stable à l'extrémité du barreau, le germe est alors mis en contact avec la zone fondue. L'ensemble barreau d'alimentation et germe est alors mis en rotation en sens opposé pour assurer l'homogénéité de la zone fondue. Les vitesses de translation sont mises en route (Figure 5.2.(c)) pour assurer des conditions stationnaires de croissance.

La croissance dans un four à image permet de contrôler les différents paramètres de la fusion. Ces paramètres sont schématisés sur la figure 5.3. Il s'agit de :

- La puissance des lampes, liée à la température de la zone fondue et au gradient thermique où se déroule la cristallisation.
- La vitesse de translation des barreaux (alimentation et germe) qui permet de contrôler la vitesse de cristallisation.
- La vitesse de rotation qui assure l'homogénéité de la zone fondue.

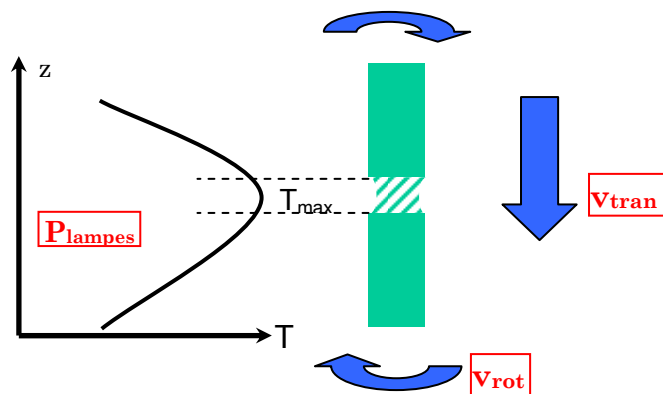


Figure 5.3 : Paramètres ajustables dans un four à images : puissance des lampes, vitesse de translation et vitesse de rotation.

Le four à image utilisé au laboratoire est de marque Cyberstar. Il est équipé de deux miroirs elliptiques et deux lampes halogènes de 2000 Watts. La croissance s'effectue dans un tube de travail en quartz. Le four à image utilisé est présenté sur la figure 5.4.

Une caméra placée à l'arrière du four permet de suivre la fusion et la croissance sur un moniteur. La température de la zone fondue n'est pas mesurée et seule l'observation visuelle de la goutte et de la zone fondue permet d'ajuster la puissance des lampes.

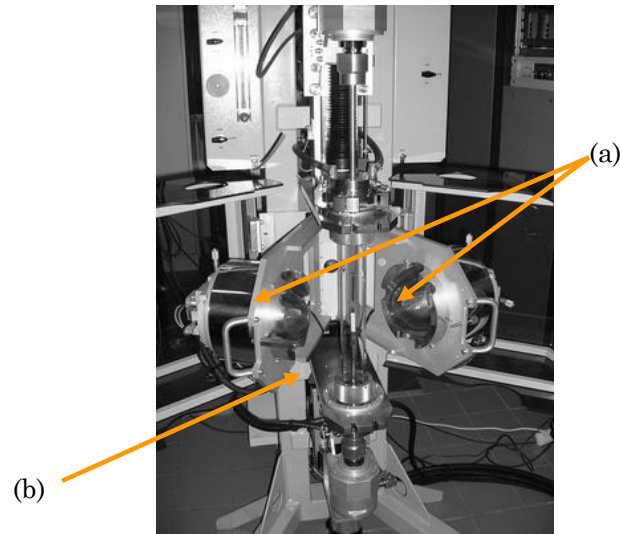


Figure 5.4 : Photographie du four à image utilisé : (a) Miroirs elliptiques et (b) Tube de travail en quartz.

5.2.2 Fusion de zone appliquée à un composé non-congruent

Un matériau à fusion congruente a la même composition du liquide après fusion que le solide initial.

Pour un composé à fusion non congruente, après fusion il y a coexistence d'un liquide avec un solide de compositions différentes. Le diagramme de phase présenté dans la figure 5.5 permet de comprendre et d'expliquer la difficulté à faire croître un tel monocristal, dénommé ici β .

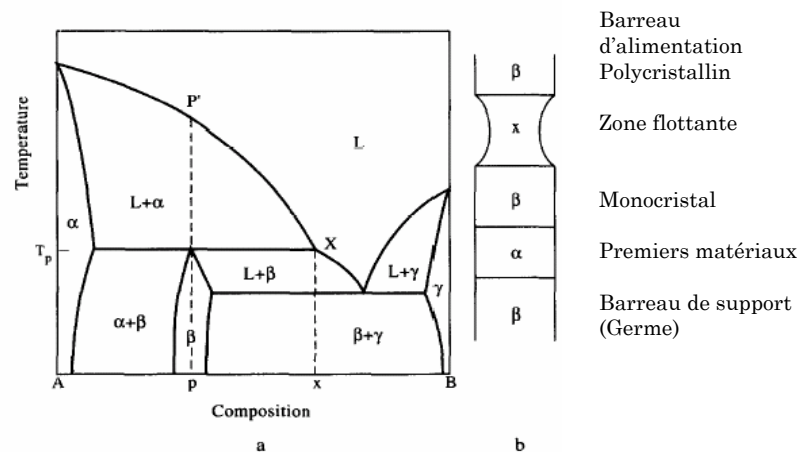


Figure 5.5 : (a) Diagramme de phase schématisée d'un système binaire contenant le composé péritectique β et (b) représentation schématique des différentes phases durant la croissance [Revcolevschi1997].

Ce composé péritectique β fond à la température T_P pour donner une solution solide α avec un liquide de composition X (Cf. figure 5.5). En chauffant d'avantage, on arrive au liquide L (point P' de la figure). Ensuite, en diminuant la température, nous allons commencer par faire croître des cristaux de solution solide α et la composition du liquide va varier continûment de P' vers X suivant la ligne de liquidus. Quand la température T_P est atteinte, la phase β se forme lentement à partir du liquide X et du solide α ($X + \alpha \rightarrow \beta$). Par

une descente lente en température de l'ensemble, on peut obtenir des monocristaux de composition β .

Deux remarques importantes : 1) la température de la zone fondue doit être rigoureusement contrôlée durant la première étape de croissance afin de bien suivre la ligne de liquidus ; 2) la croissance cristalline doit se faire sous une vitesse suffisamment lente afin de stabiliser la zone fondue, de cristalliser la phase désirée et d'assurer les conditions de formation de cristaux de grande taille.

Lorsque la technique de fusion de zone est utilisée sur des composés à fusion non congruente, au lieu de laisser graduellement le système atteindre lui-même les conditions d'équilibre, on peut « amorcer » directement la croissance avec la composition X. On parle alors de TSFZM : Travelling Solvant Floating Zone Method [Revcolevschi1997]. Cela correspond à fondre un barreau céramique dont la première partie a la composition X, afin d'atteindre les conditions d'équilibre dès le début de la croissance.

5.3 Croissance cristalline de la composition non dopée

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

La technique de fusion de zone dans un four à image a été appliquée à nos composés de cuprates de bismuth. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de croissance avec le composé non dopé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Comme référence, nous utiliserons des paramètres de croissance déjà utilisées dans la littérature [Gu1996; Liang2002; Menken1991; Yeh2004] : vitesse de translation de 0,2 mm/h et vitesse de rotation de 20 tours/min.

Une vitesse lente de translation ($v = 0,2$ mm/h) permet d'être compatible avec la croissance très lente du composé. Des travaux précédents ont montré qu'avec une vitesse plus importante, l'interface solide/liquide passait d'une croissance planaire à une croissance cellulaire non favorable à la synthèse de larges monocristaux [Gu1996].

La vitesse de rotation de 20 tours/min a été retenue pour le barreau d'alimentation et le germe car elle garantit une goutte homogène. L'ajustement de l'ensemble des paramètres puissance du four, vitesses de rotation et translation permet d'assurer un bon contact et une zone fondue stable.

5.3.1 Poudres et mise en forme des barreaux

Dans le précédent chapitre, les caractérisations chimiques ont montré que les poudres élaborées par voie citrate modifiée sont homogènes. Par conséquent, les barreaux d'alimentation ont été élaborés à partir de ces poudres.

Puisque le composé est péritectique, la composition initiale n'est pas exactement $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ mais une composition légèrement plus riche en bismuth et plus pauvre en strontium. Les travaux effectués par Gu et al. et Liang et al. [Gu1996; Liang2002] ont montré que la composition initiale $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ permettait d'obtenir des monocristaux de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Cette composition nominale montre un excès de bismuth qui permet de compenser son évaporation durant la croissance.

Les poudres ont suivi le même traitement thermique que celui présenté dans le chapitre précédent : 1 calcination du gel de 12 h à 700°C et 2 autres calcinations sur poudres à 860°C pendant 12 h avec un broyage intermédiaire. La poudre est ensuite pressée dans un tube élastique de diamètre de 8 mm sur une longueur d'environ 10 cm

avant d'être pressée isostatiquement à 3000 Bars. Le barreau ainsi obtenu est fritté pendant 72 heures sous air à 860 °C dans un four traditionnel pour que sa densification soit forte.

5.3.2 Optimisation des paramètres de croissance

5.3.2.1 Croissance avec une pastille de solvant

Pour nos tout premiers essais, nous avons opté de débiter la croissance avec une pastille de solvant. Dans les travaux déjà publiés, il existe de nombreuses différences de composition de solvant utilisé [Gu1996; Huang1996; Yeh2004]. L'ensemble de ces travaux est unanime sur le fait que la composition du solvant est plus riche en bismuth. Néanmoins Gu et al. [Gu1996] ont choisi la composition $\text{Bi}_{2,5}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_{2,6}\text{O}_x$ avec un taux de cuivre plus élevé alors que Huang et al. et Yeh et al. ont adopté la composition de solvant $\text{Bi}_{2,275}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,015}\text{Cu}_{1,68}\text{O}_x$.

Nous avons choisi un solvant avec la composition déterminée par Gu : $\text{Bi}_{2,5}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_{2,6}\text{O}_{8+\delta}$. Pour cela, nous avons élaboré un barreau de cette composition dans les mêmes conditions que celles décrites pour le barreau d'alimentation ci-dessus. Pour « souder » notre solvant à notre barreau d'alimentation, nous avons fixé ce barreau d'alimentation dans la partie inférieure du four et posé une pastille de solvant sur ce barreau. Cette pastille a une épaisseur de 0,5 cm qui correspond à la taille de la zone fondue. En enclenchant la rotation (20 tours/min) et une translation vers le haut (25 mm/h) avec une température inférieure à la température de fusion, on fritte l'ensemble pour obtenir un nouveau barreau d'alimentation. Ce dernier possède une extrémité de composition du solvant comme le montre la figure 5.6.



Figure 5.6 : Représentation schématique d'un barreau d'alimentation avec pastille de solvant.

Pour lancer la croissance des monocristaux, le barreau d'alimentation avec une pastille de solvant est fixé dans la partie supérieure du four et un barreau céramique de composition $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ est placé dans la partie inférieure comme germe. Ces premiers essais de croissance ont montré qu'il a été difficile de maintenir la stabilité de la zone fondue durant les premiers stades de la fusion.

Deux origines peuvent expliquer l'instabilité observée : la composition du solvant et/ou la densité du barreau d'alimentation. On se propose de s'intéresser à l'effet de la densité du barreau.

5.3.2.2 Influence de la densification du barreau d'alimentation

- Croissance avec un barreau fritté dans un four traditionnel

Suivant le protocole présenté dans le paragraphe précédent, nous avons renouvelé les croissances mais en utilisant cette fois un barreau d'alimentation sans pastille de solvant. Celui-ci a la composition $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ comme suggéré par Gu et al [Gu1996] et n'a subi qu'un seul frittage de 72 heures à 860°C dans un four traditionnel.

Les croissances correspondantes ont montré de fortes variations du diamètre de la zone fondue. Ceci montre que l'instabilité de la goutte n'est pas expliquée par la présence de la pastille de solvant, mais que l'état de densification du barreau d'alimentation est sans doute seul responsable de l'instabilité observée.

Nous avons montré que la densification de ces poudres à base de bismuth était difficile, lors de l'étude dilatométrique du paragraphe 4.2.3. Par conséquent, les instabilités de la zone fondue peuvent être attribuées à la porosité des barreaux d'alimentation. La figure 5.7 présente une micrographie prise au MEB d'un barreau d'alimentation après frittage.

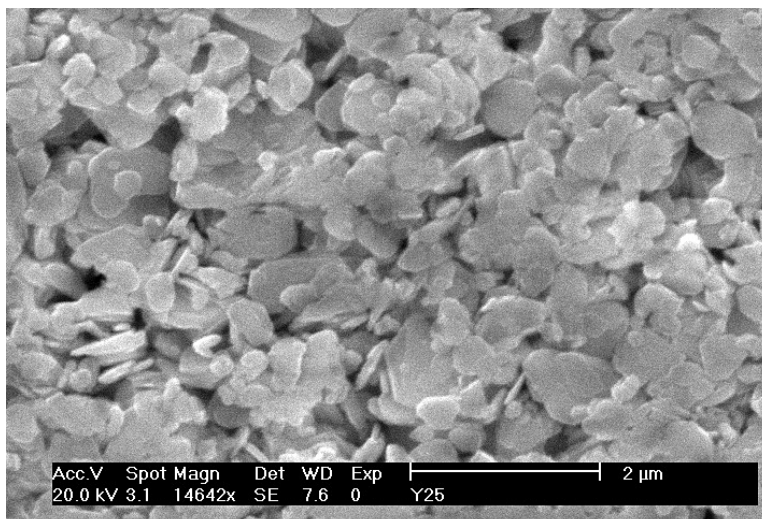


Figure 5.7 : Micrographie MEB d'un barreau d'alimentation après frittage de 72 heures à 860°C.

Cette porosité pourrait entraîner des irrégularités lors de l'entrée des plaquettes dans la zone de fusion. Une autre hypothèse est que le liquide constituant la zone fondue peut remonter par capillarité dans le barreau d'alimentation.

Pour résoudre les problèmes de porosité des barreaux, le four à image peut apparaître comme un moyen de densification. Deux pré-traitements thermiques ont été réalisés à une température : i) inférieure à la température de fusion du barreau (pré-frittage) et ii) supérieure à la température de fusion du barreau (pré-fusion). Une vitesse de translation rapide de 25 mm/h a été retenue dans les deux cas.

- Croissance avec un barreau pré-fritté dans le four à image

Après le frittage de 72 heures à 860°C dans un four traditionnel, le barreau est fritté dans le four à image en le translatant rapidement ($v = 25$ mm/h) à une température inférieure à la température de décomposition péritectique. A la fin de ce traitement, le diamètre du barreau a diminué d'environ 1 mm : il y a donc eu densification.

Avec un barreau fritté en four à image, nous n'avons pas pu franchir 40 heures de croissance. Avec une vitesse de translation de 0,2 mm/h, le barreau cristallisé obtenu a une longueur de 8 mm. Cette longueur est insuffisante à la formation du monocristal, comme nous le confirme la photographie prise au microscope optique à lumière polarisée de la figure 5.8 où l'on voit que l'échantillon est polycristallin.

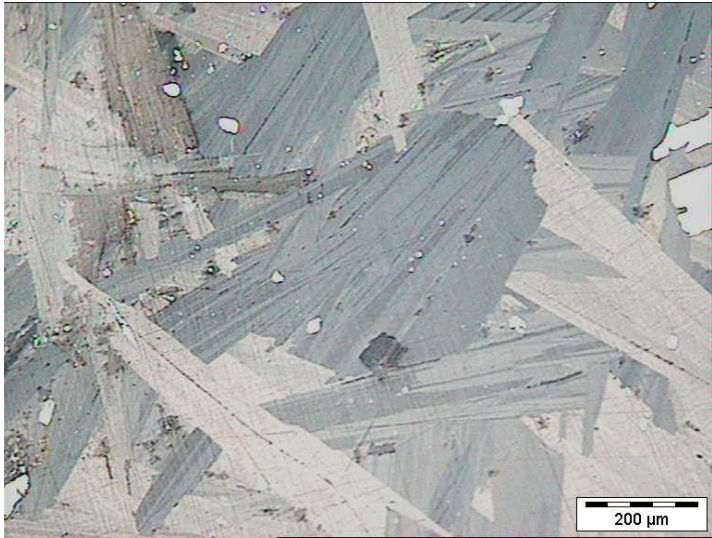
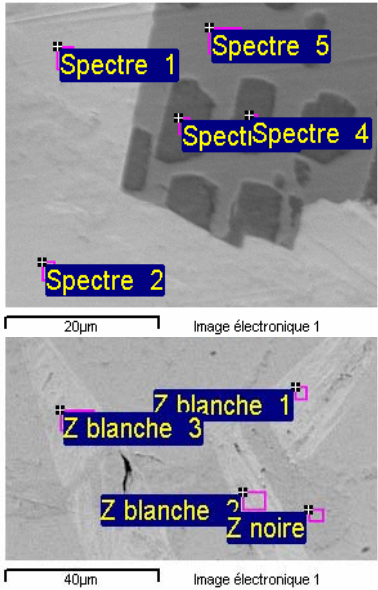


Figure 5.8 : Photographie au microscope optique d'une section longitudinale du barreau obtenu après 40 heures de croissance à 0,2 mm/h avec un barreau pré-fritté dans le four à image.

Les analyses EDS présentées sur la figure 5.9 montrent que ces cristaux n'ont pas la même composition. Ces analyses montrent que le barreau contient des phases sans bismuth $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_x$ et d'autres plus enrichies en bismuth. Néanmoins, la croissance des cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ a débuté.



Spectres	Bi	Sr	Ca	Cu
1 (Zone blanche)	2,05	1,85	0,94	2,15
2 (Zone blanche)	2,08	1,87	0,98	2,07
3 (Zone noire)		1,29	1,19	2,53
4 (Zone noire)		1,16	1,22	2,62
5 (Zone grise)		1,24	1,22	2,54

Spectres	Bi	Sr	Ca	Cu
1 (Zone blanche)	2,52	1,74	0,90	1,84
2 (Zone blanche)	2,56	1,74	0,99	1,70
3 (Zone blanche)	2,47	1,85	0,87	1,82
4 (Zone noire)	2,02	1,88	0,92	2,19
5 (Zone grise)	1,99	1,24	0,98	2,02

Figure 5.9 : Micrographies MEB et analyses EDS d'une section longitudinale du barreau obtenu après 40 heures de croissance à 0,2 mm/h avec un barreau d'alimentation fritté dans le four à image.

Nous n'avons pas pu obtenir de larges cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ du fait que la croissance a été interrompue, toujours due à l'instabilité de la zone fondue. Puisque cette instabilité semble ici encore liée à la porosité, nous nous sommes intéressés à une pré-fusion du barreau d'alimentation dans le four à image.

- Croissance avec un barreau pré-fondu dans le four à image

V. CROISSANCE CRISTALLINE DE $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Zn_yO_{8+\delta}$

Pour tenter d'obtenir un barreau d'alimentation encore plus dense, nous avons traité le barreau directement dans le four à image. Pour cela, on commence par fondre l'extrémité du barreau céramique à une température supérieure à la température de décomposition péritectique. Après le contact de la goutte avec le germe, une translation rapide du système est lancée à 25 mm/h.

A la fin de la manipulation, le barreau est dense et polycristallin comme le montre la figure 5.10. L'échantillon se présente comme une succession d'aiguilles agglomérées et enroulées autour de l'axe de croissance. La densité pour ce barreau est nettement plus élevée que celle observée pour le barreau pré-fritté, présentée sur la figure 5.7.

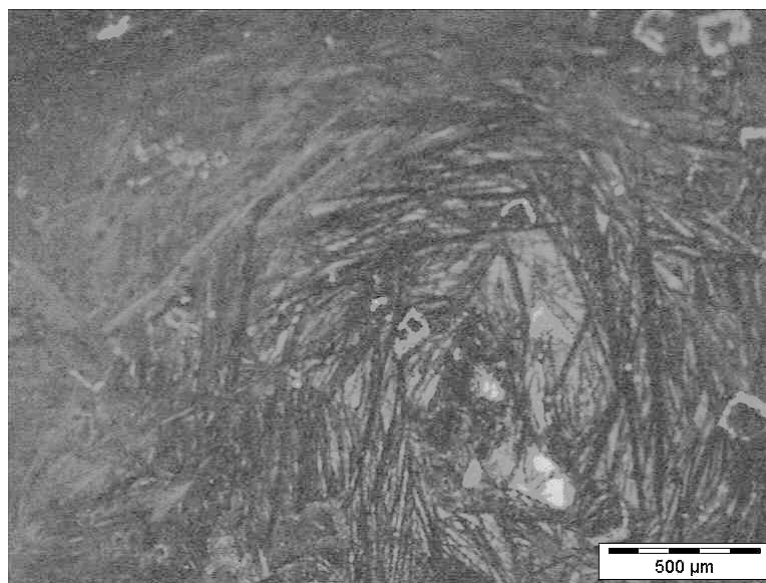
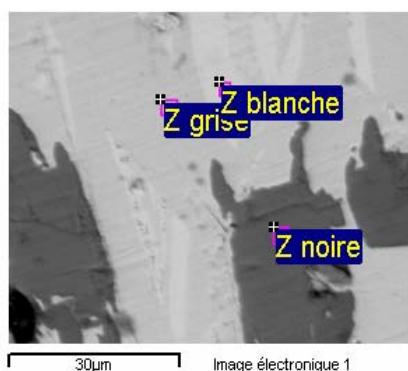


Figure 5.10 : Photographie au microscope optique d'une section transversale du barreau après pré-fusion dans le four à image.

De même que pour l'échantillon pré-fritté, plusieurs analyses de composition EDS ont été effectuées à divers endroits du barreau afin de déterminer la nature des phases en présence. La moyenne des résultats obtenus est présentée sur la figure 5.11.



Spectres	Bi	Sr	Ca	Cu
Zone blanche (aiguilles)	1,20	1,31	2,49	
Zone grise	2,05	1,96	0,89	2,11
Zone noire	2,91	1,93	0,66	1,50
Composition globale	2,01	1,98	1,04	2,03

Figure 5.11 : Micrographie MEB et analyses EDS d'une section longitudinale du barreau cristallisé obtenu après une fusion rapide ($v = 25$ mm/h) dans le four à image.

V. CROISSANCE CRISTALLINE DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

Le barreau est polyphasé et ne présente pas la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Ce résultat n'est pas inattendu pour une croissance rapide où on ne laisse pas le système atteindre les conditions d'équilibre de croissance de la phase désirée.

De même que le barreau pré-fritté, on retrouve la phase $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_x$. Il s'agit de la composition des aiguilles observées sur la figure 5.10. De plus, on obtient également une phase plus enrichie en bismuth. La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ a été également observée.

La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ n'est pas obtenue après une pré-fusion rapide dans le four à image. Néanmoins, la stœchiométrie nominale $[\text{Bi}]:[\text{Sr}]:[\text{Ca}]:[\text{Cu}] = [2,1]:[1,9]:[1]:[2]$ se retrouve lorsque l'on fait une analyse globale de l'échantillon. Ceci indique qu'aucune perte d'éléments n'a eu lieu durant cette pré-fusion.

5.3.2.3 Croissance des monocristaux

A partir de ce barreau, une croissance de 120 heures a pu être maintenue. Ce barreau d'alimentation dense a assuré la stabilité de la zone fondue durant toute la durée de la croissance. Soulignons que la puissance des lampes, initialement forte pour fondre le barreau, est abaissée pour la croissance. Si elle n'est pas diminuée, la zone fondue devient trop rapidement liquide.

La vitesse de translation est maintenue à 0,2 mm/h. La vitesse de rotation, initialement à 20 tours/min, est fixée à 30 tours/min et en sens inverse entre le barreau d'alimentation et le germe. Ces deux paramètres assurent un bon maintien de la zone fondue durant la croissance.

Le barreau cristallisé obtenu a une longueur d'environ 2,5 cm. Ce barreau correspond à une gangue où plusieurs phases coexistent. Les monocristaux recherchés s'extraient par clivage de la gangue. Comme le montre la figure 5.12, les plus larges peuvent atteindre une surface de $1,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$.

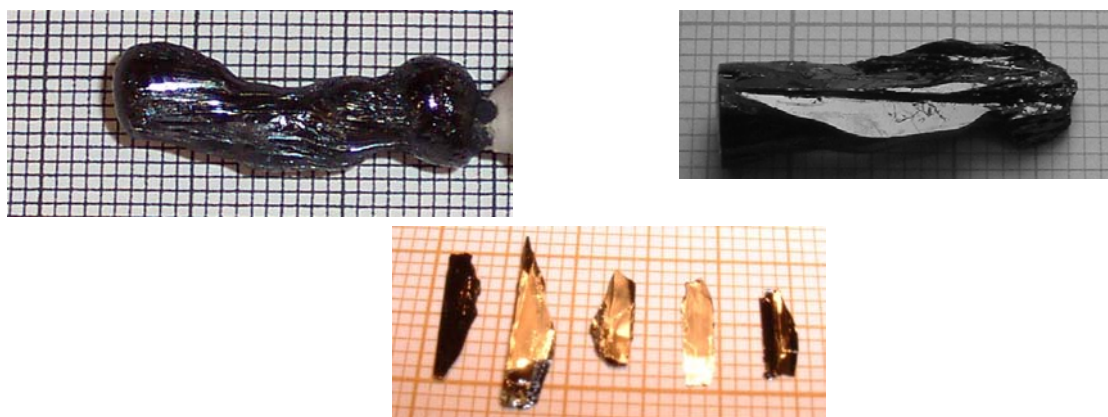


Figure 5.12 : Photographies (haut) de la gangue obtenue après la croissance de 120 heures et (bas) monocristaux extraits de cette gangue.

La figure 5.13 présente une photographie prise au microscope optique polarisé sur une section transverse du barreau cristallisé. L'épaisseur des monocristaux clivés est comprise entre 200 et 300 μm et peut atteindre 600 μm dans la gangue.

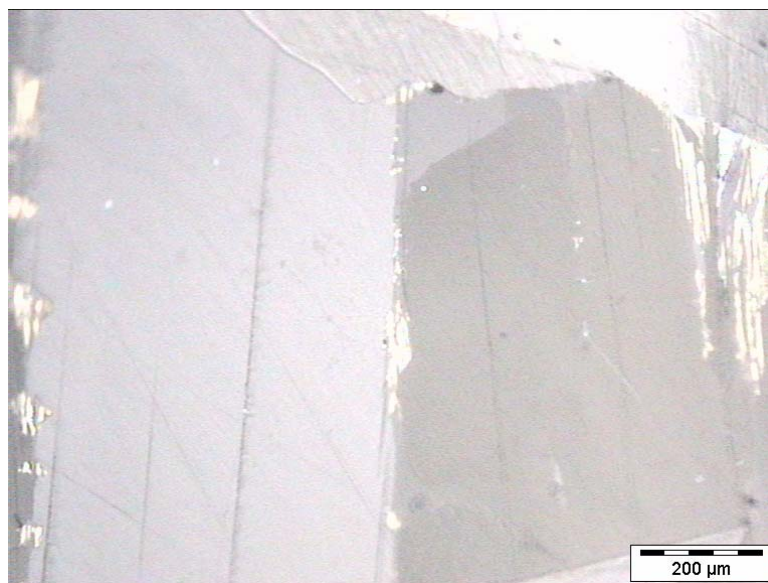


Figure 5.13 : Photographie prise au microscope optique polarisé sur une section transversale du barreau obtenu après 120 heures de croissance.

5.3.3 Caractérisations des monocristaux

Les monocristaux obtenus se présentent sous la forme de plaquettes. La vitesse de cristallisation suivant les plans **ab** est au moins trois fois plus rapide que la cristallisation suivant l'axe **c** durant la croissance [Majewski1996]. Cette anisotropie de vitesse de croissance explique l'aspect en plaquette des monocristaux avec des longues dimensions suivant **ab** et des faibles épaisseurs suivant la direction **c**.

Une série de caractérisations chimiques EDS, RX et MET a été réalisée pour analyser la structure des monocristaux. Des mesures d'aimantation et de transport ont également été effectuées pour caractériser leur comportement physique.

5.3.3.1 Analyses MEB / EDS

Une première analyse par électrons secondaires (SE) montre que les monocristaux ont une macrostructure homogène et les observations effectuées en électrons rétrodiffusés (BSE) ne mettent pas en évidence de phases secondaires.

Plusieurs monocristaux clivés ont été analysés. Le tableau 5.14 présente la moyenne, et l'écart type, obtenus sur 10 spectres de deux monocristaux extraits de la gangue, correspondants respectivement au début et à la fin de croissance

Monocristal 1	Bi	Sr	Ca	Cu
Composition	2,1	1,74	1,08	2,08
Ecart type	0,02	0,02	0,02	0,02
Monocristal 2				
Composition	2,11	1,7	1,07	2,12
Ecart type	0,01	0,02	0,02	0,02

Tableau 5.14 : Compositions moyennes obtenues à partir de mesures EDS sur deux monocristaux

Les analyses EDS confirment la stœchiométrie des monocristaux, et mettent en évidence un déficit en strontium. Ce résultat semble montrer que la composition nominale choisie ($\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) n'est pas suffisamment riche en strontium. Néanmoins ce déficit en Sr est régulièrement obtenu pour les croissances cristallines dans un four à images avec la même composition du barreau d'alimentation [Gu1996; Liang2002; Maljuk2001; Menken1991].

L'écart-type des résultats est faible montrant que la composition est homogène sur l'ensemble d'un monocristal.

L'analyse montre qu'il n'y a pas d'évolution notable de la composition des monocristaux du début jusqu'à la fin de la croissance. De plus, nous avons obtenu des monocristaux de grande taille : $15 \times 5 \times 0,2 \text{ mm}^3$. L'ensemble de ces analyses nous a permis de décider de s'affranchir de l'utilisation d'une pastille de solvant.

5.3.3.2 Diffraction de RX

Plusieurs analyses RX de monocristaux extraits de la gangue ont été réalisées. La figure 5.15 représente un diagramme caractéristique de diffraction RX des monocristaux clivés. Seuls les pics ($0\ 0\ l$) de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sont observés montrant que les monocristaux ont une composition homogène et croissent parallèlement aux plans **ab**. Aucune phase secondaire n'est observée. Le dédoublement des raies est expliqué par la présence des radiations $\text{CuK}_{\alpha 1}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2}$. Les cercles pleins correspondent aux raies CuK_{β} . Les étoiles indiquent la présence d'impuretés résiduelles qui peuvent être associées à une légère désorientation des plans cristallins dans les monocristaux.

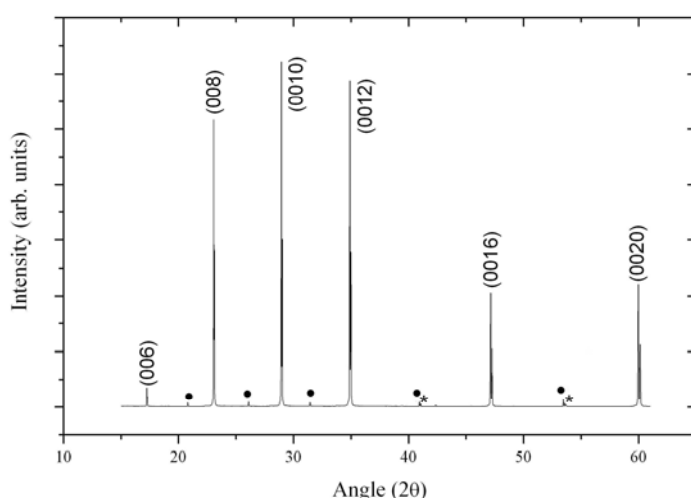


Figure 5.15: Diagramme RX obtenu sur un monocristal clivé de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Le dédoublement des raies est expliqué par les raies $\text{CuK}_{\alpha 1}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2}$. Les cercles pleins correspondent aux raies de la raie CuK_{β} . Les étoiles indiquent la présence d'impuretés résiduelles ou des désorientations cristallines.

Une étude plus approfondie de ces pics non associés à la phase Bi-2212, a montré qu'ils ne correspondaient pas à des phases secondaires classiques (Bi-2223, Bi-2201 ou oxydes simples). Néanmoins, le fait que ces pics sont peu nombreux et de faibles intensités montre que les monocristaux sont presque exclusivement composés de la phase recherchée $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

5.3.3.3 Analyse MET à haute résolution

Pour observer la micro-structure suivant l'axe **c**, une étude au microscope électronique à transmission à haute résolution a été entreprise sur plusieurs monocristaux. De façon générale, nous n'observons pas d'impuretés dans la structure atomique de nos

monocristaux. Cependant quelques zones indiquent la présence d'intercroissances comme présentées sur la figure 5.16.

Parce que les énergies de formation des phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ($n = 1,2,3$) ne sont que légèrement différentes, il est fréquent d'observer des intercroissances des trois phases durant la formation des échantillons préparés par différentes méthodes [Cai1997; Fujii2001; Garnier2001; Huang1998; Liang2002; Majewski2000].

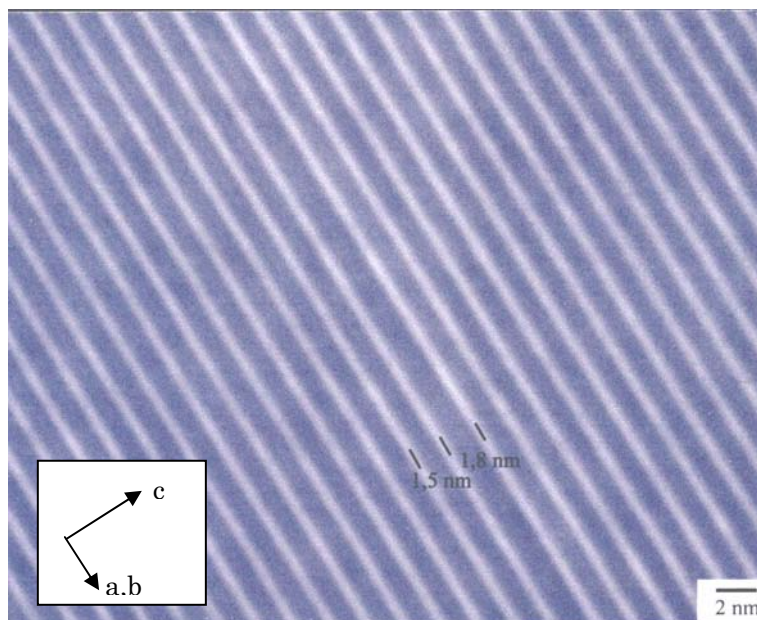


Figure 5.16 : Photographie MET obtenue sur un monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Deux valeurs de paramètre selon **c** peuvent être observées.

Les monocristaux montrent essentiellement, suivant **c**, une périodicité séparée de 15 Å (Cf. figure 5.16). Une périodicité de 18 Å est occasionnellement observée. En accord avec les travaux déjà publiés, la périodicité de 15 Å correspond à la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et celle de 18 Å correspond à une intercroissance de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ [Fujii2001; Liang2002].

Néanmoins ces intercroissances demeurent rares, ce qui explique leur non présence sur le diagramme RX de la figure 5.15.

5.3.3.4 Mesure d'aimantation

Pour analyser les propriétés magnétiques, des mesures d'aimantation ont été effectuées sur différents monocristaux. Une courbe caractéristique est présentée sur la figure 5.17. La température de transition supraconductrice, T_c onset vaut 90 K. Cette valeur de T_c est en accord avec d'autres valeurs obtenues sur des monocristaux n'ayant subi aucun recuit [Emmen1992; Gu1996; Nagashima2003]. Cette valeur de T_c étant proche de la T_c optimale du système (92 K), la phase ici obtenue correspondrait à un niveau de dopage proche de l'optimum.

La largeur de transition est liée à une distribution hétérogène de l'oxygène. Divers recuits devraient permettre d'améliorer cette largeur de la transition [Emmen1992; Mitzi1990].

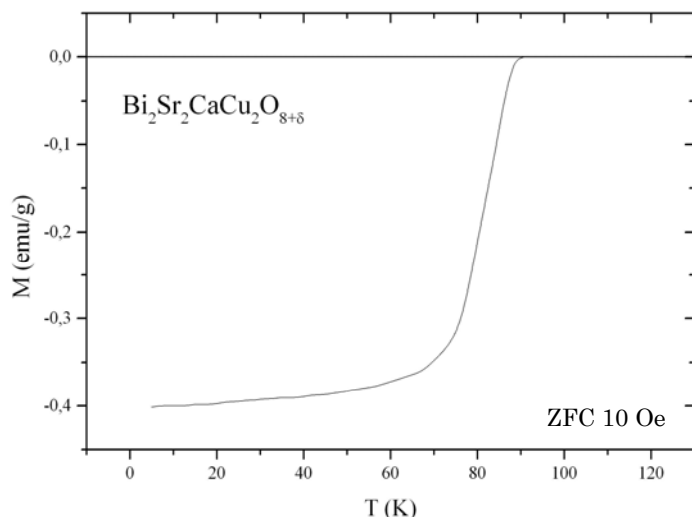


Figure 5.17 : Mesure d'aimantation caractéristique d'un monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

5.3.3.5 Mesure de transport

La figure 5.18 présente l'évolution de la résistance en fonction de la température d'un monocristal clivé de la gangue sous trois valeurs de champ magnétique appliqué.

Notre dispositif quatre points (Cf. § 2.2.2.4) sur les échantillons laisse supposer que les mesures se font essentiellement dans les plans conducteurs. A haute température, on retrouve un caractère métallique des monocristaux ($dR/dT > 0$). La transition supraconductrice s'élargit en fonction du champ magnétique et à basse température, le monocristal est supraconducteur.

La figure 5.18 montre clairement qu'à champ magnétique nul, il y a deux transitions. La courbe dérivée tracée en insert définit les deux températures de transition suivantes : $T_c^1 \sim 86$ K et $T_c^2 \sim 97,7$ K.

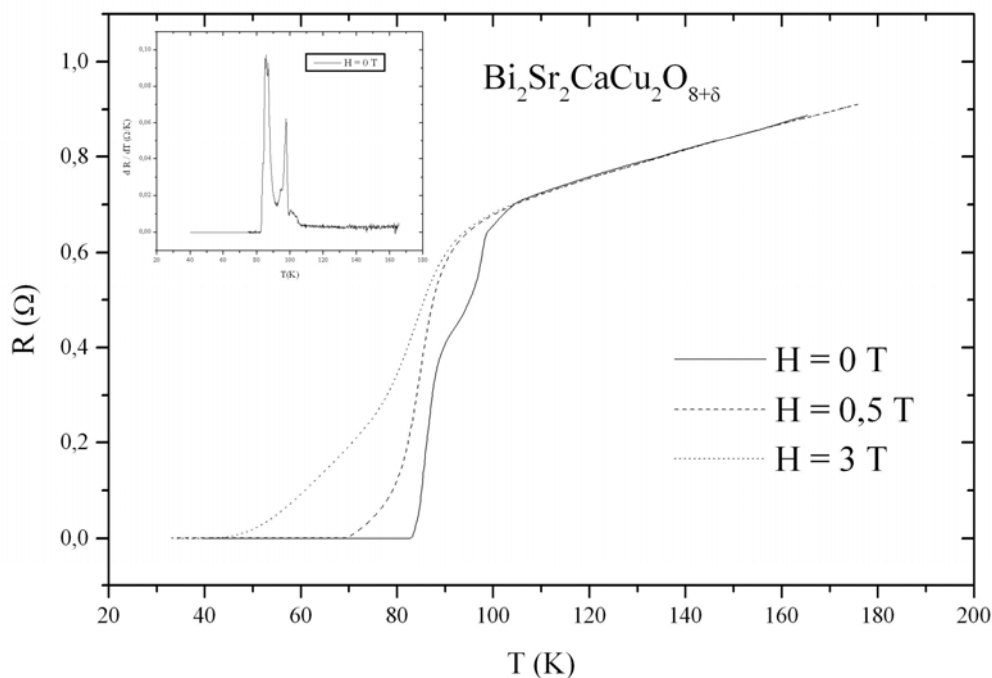


Figure 5.18 : Courbe de résistance en fonction de la température et sous trois champs magnétiques d'un monocristal non dopé. Insert : courbe dérivée.

Ces deux valeurs de transitions obtenues sous champ nul, montrent que le monocristal est composé de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c^1 \sim 86$ K) mais également de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c^2 \sim 97,7$ K).

En accord avec le résultat obtenu à partir de l'analyse MET à haute résolution, nous retrouvons ici la présence d'intercroissances de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ dans les monocristaux. Le fait qu'elles ne soient pas observées par mesure d'aimantation et ici, sous champ magnétique s'explique par l'écrantage magnétique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$. Cela montre également de nouveau, que la teneur de cette phase est faible.

5.3.4 Conclusion

Ces premiers essais de croissance de monocristaux de composition non dopée $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ont permis d'optimiser les différents paramètres de la croissance dans un four à image.

Les essais ont montré qu'il était possible de faire croître des monocristaux homogènes et de grandes tailles sans utiliser une pastille de solvant. Par conséquent, pour la suite, les croissances seront réalisées avec des barreaux frittés sans pastille de solvant.

Nos travaux ont montré que l'homogénéité et la stabilité de la zone fondue ne sont assurées que si le barreau a été préalablement pré-fondu dans le four à image.

Pour la croissance, une vitesse de translation faible a été retenue ($v = 0,2$ mm/h) pour répondre à la lente cristallisation du système $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Pour la bonne tenue de la zone fondue, le germe et le barreau tournent en sens inverse avec une vitesse de rotation de 30 tours/min.

Avec ces conditions, nous avons obtenu après 120 h de croissance un barreau constitué de monocristaux dont les plus larges atteignent une surface de 15×5 mm². Les analyses effectuées montrent que ces monocristaux ont une composition homogène et stœchiométrique proche de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Néanmoins l'analyse MET à haute résolution et les mesures de transport montrent que des feuillets de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ se sont insérés dans les monocristaux durant la croissance. Cependant, le fait que ces intercroissances ont rarement été observées lors de l'analyse MET et sont écrantées en présence d'un champ magnétique par $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ montre que leur quantité reste faible.

5.4 Croissance de monocristaux substitués yttrium/zinc

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Dans cette thèse, nous voulons étudier l'influence du dopage à l'yttrium et l'effet de l'insertion sur site cuivre du zinc, sur les propriétés physiques de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. Nous avons donc entrepris de synthétiser les monocristaux correspondants.

De nombreux travaux se sont intéressés à la croissance cristalline de composés dopés sur site calcium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par fusion de zone. Quelques uns sont présentés dans le paragraphe 2.1.2.4. Les travaux consacrés au dopage à l'yttrium sont les plus nombreux [Kendziora1992; Mitzi1990; Mochiku1994; Takamuku1991; Villard1997]. Tous ces travaux mettent en évidence que la concentration finale du dopant R dans les monocristaux est différente de celle introduite dans la composition initiale du barreau d'alimentation. Il se crée un coefficient de distribution K de l'élément dopant lors de la synthèse ($K = \text{Concentration finale dans le monocristal} / \text{Concentration nominale dans le barreau}$). Toutes ces publications font référence à une croissance par flux, notre méthode

V. CROISSANCE CRISTALLINE DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

étant différente, nous décidons de réétudier le système à partir d'une composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

Des croissances cristallines avec des substitutions en manganèse [Uthayakumar2003], nickel [Menken1991], fer et zinc [Vom Hedt1994] sur site cuivre ont été également effectuées. Le problème de ces substitutions est la limite de solubilité de l'élément sur site de cuivre. Les travaux de Vom Hedt et al. ont montré que la limite de substitution du zinc dans les monocristaux était de 4 % soit une composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1,92}\text{Zn}_{0,08}\text{O}_{8+\delta}$ [Vom Hedt1994] avec une technique de Bridgman¹. Selon Jeon et al. [Jeon1995] en utilisant une technique de fusion de zone, il n'est pas possible d'incorporer plus de 1 % de zinc sur le site cuivre, soit une composition de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_{8+\delta}$. De nouveau, le taux de substitution sur site cuivre dépend de la technique de croissance employée.

5.4.1 Croissance de monocristaux avec une composition nominale

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$

L'objectif de nos travaux est la croissance de monocristaux dopés en yttrium avec la présence de l'impureté zinc de composition : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. Nous avons décidé de croître des monocristaux avec un barreau d'alimentation de composition souhaitée $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. Elle se justifie par la chute de T_c qu'elle induit (Cf. figure 4.41).

Les monocristaux obtenus seront caractérisés pour connaître l'évolution des teneurs en yttrium et en zinc durant les croissances dans notre four à image.

La croissance est effectuée dans les conditions optimisées dans le paragraphe précédent : vitesse de translation de 0,2 mm/h et vitesse de rotation de 30 tours/min. La température de pré-fusion est légèrement supérieure dans ce cas. Cela peut s'expliquer par la présence de l'yttrium qui augmente la température de décomposition péritectique.

Pour cette composition, il a été difficile de maintenir la stabilité de la zone fondue. La croissance a duré 100 heures et les monocristaux extraits de la gangue sont plus petits ($5 \times 2 \text{ mm}^2$). Il semblerait que la présence d'yttrium modifie les conditions d'équilibre et soit inhibitrice de la croissance cristalline dans ces composés.

A la fin de la croissance, la zone fondue a été trempée pour être analysée.

5.4.1.1 Analyses MEB/EDS/WDS

L'élément zinc, ici en faible concentration a été analysé en WDS (Cf. § 4.3.3).

- Analyses de la gangue

La gangue présente, outre les monocristaux, de nombreuses phases et est hétérogène. On y trouve des phases plus ou moins riches en yttrium et calcium et des phases dépourvues de bismuth $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_x$. Sa composition globale est $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,75}\text{Y}_{0,18}\text{Cu}_{2,03}\text{Zn}_{0,12}\text{O}_x$.

Les monocristaux extraits de la gangue ont la composition $\text{Bi}_{1,9}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{0,54}\text{Y}_{0,7}\text{Cu}_{1,95}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_x$. Ce résultat montre qu'il y a eu un enrichissement en yttrium et un appauvrissement en zinc durant la croissance. Il s'est créé un coefficient de

¹ La technique de Bridgman est une technique de solidification dirigée. Le matériau, initialement fondu au sein d'une ampoule est solidifié durant le déplacement d'un gradient thermique.

distribution, en accord avec des résultats déjà obtenus au niveau de l'yttrium [Kendziora1992; Mitzi1990; Villard1997], mais également avec le zinc.

- Analyses de la trempe de la zone fondue

La zone fondue est constituée majoritairement d'une phase amorphe (liquide trempé) de composition $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{0,78}\text{Y}_{0,2}\text{Cu}_{1,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_{8+\delta}$ mais également de quelques monocristaux, ainsi que de « pépites » microniques d'oxydes de Ca, Y et $(\text{Sr},\text{Ca})\text{CuO}_x$.

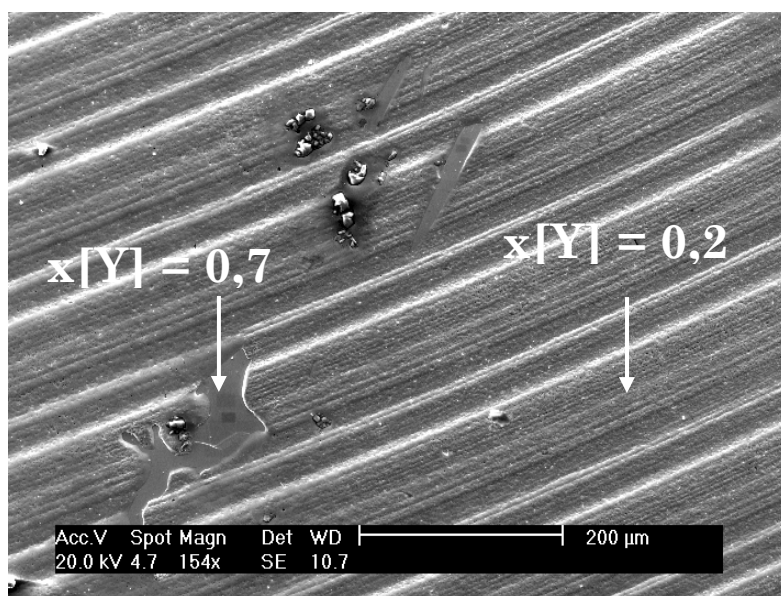


Figure 5.19 : Micrographie MEB de la trempe de la zone fondue de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

La composition des microcristaux est $\text{Bi}_{1,85}\text{Sr}_{1,88}\text{Ca}_{0,54}\text{Y}_{0,7}\text{Cu}_{2,01}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_x$, correspondant à la composition des monocristaux extraits de la gangue. Ce résultat pourrait suggérer que l'interface de croissance est cellulaire, donc non stationnaire, comme cela a déjà été observé [Cima1990; Gu1996]. Cette croissance cellulaire pourrait nuire à la croissance de larges monocristaux. En modifiant la composition nominale et/ou les conditions de croissance, dans le but d'obtenir une croissance planaire, on devrait pouvoir croître des monocristaux avec une taille plus grande. Une autre explication peut se trouver dans le comportement de l'yttrium dans la zone fondue. Celui-ci peut préférer s'insérer dans les monocristaux que « rester » dans le liquide. Cela expliquerait également la petite taille des monocristaux où l'yttrium jouerait le rôle de centre de nucléation.

Les analyses WDS montrent une quantité de zinc égale à 0,03 dans les monocristaux, ce qui correspond à la moitié de la concentration nominale. Pour compléter, une analyse de spectrométrie d'absorption atomique a été réalisée et a confirmé une concentration de zinc à 0,025. Ce résultat suggère que 0,03 soit la limite de solubilité du zinc dans nos monocristaux.

5.4.1.2 Mesures de transport

La figure 5.20 présente l'évolution de la résistance d'un monocristal extrait de la gangue avec et sans champ magnétique.

Avec une concentration en yttrium de $x[\text{Y}] \sim 0,7$, la composition se situe dans la région sous-dopée du diagramme de phase (T, porteurs) (Cf. figure 1.1). A une telle concentration d'yttrium, le taux des porteurs est très faible et le composé n'est pas (ou peu) supraconducteur. Le comportement est proche de celui d'un isolant. Un résultat notable est la chute de résistance observée, à champ nul, vers 85 K (Insert de la figure 5.20). Cette chute n'est plus observée en présence d'un champ magnétique.

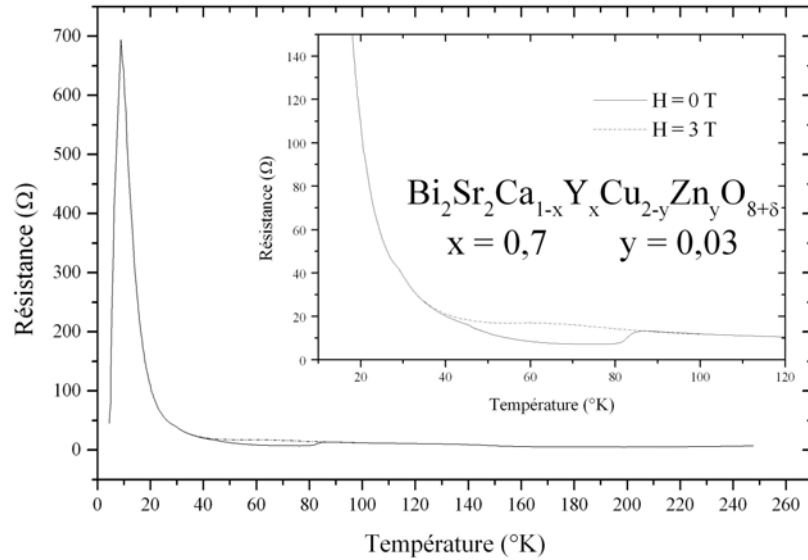


Figure 5.20 : Courbe de résistance d'un monocristal contenant de l'yttrium et du zinc.

Cette température de transition correspond à la température de transition supraconductrice obtenue sur le composé non-dopé élaboré précédemment ($T_c = 86$ K). Ce résultat pourrait suggérer que le monocristal, ici étudié, possède des hétérogénéités de composition avec des régions plus ou moins riches en yttrium. Les régions plus pauvres en yttrium auraient un taux de porteurs plus important et la supraconductivité y apparaîtrait (chute de résistance observée).

Néanmoins ces hétérogénéités semblent être peu nombreuses, comme le montre l'écrantage obtenu en présence d'un champ magnétique.

5.4.1.3 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à la croissance de monocristaux de composition nominale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$. L'ensemble des caractérisations montre qu'il existe un coefficient de distribution pour l'yttrium et pour le zinc.

Les monocristaux s'enrichissent en yttrium durant la croissance et le zinc montre une limite de solubilité de 0,03.

Pour atteindre une composition de monocristaux de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$, nous allons donc définir la courbe de distribution de l'yttrium. Au niveau du zinc, la concentration ne pourra pas excéder 0,03.

5.4.2 Courbe de distribution

Dans ce paragraphe, nous allons définir le rapport entre la composition nominale en yttrium des barreaux et la composition finale dans les monocristaux, i.e. définir la courbe de distribution.

Pour cela, nous avons fait croître des monocristaux avec des barreaux d'alimentation de composition nominale $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

La composition est enrichie en bismuth pour tenir compte de sa volatilité.

Le taux d'yttrium vaudra respectivement 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 et 0,3.

Les conditions optimisées au paragraphe 5.3 seront utilisées. Soulignons qu'une croissance dure une semaine. La définition de la courbe de distribution est par conséquent longue. Les analyses EDS effectuées sur les monocristaux après croissance ont permis de déterminer la concentration en yttrium et de tracer la figure 5.21.

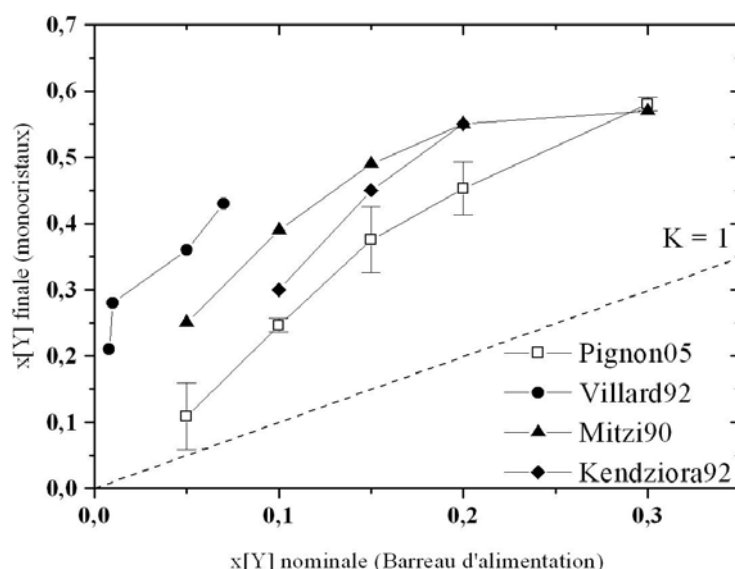


Figure 5.21 : Courbe de distribution de l'yttrium. Les autres compositions sont des croissances par flux (symboles pleins). La ligne en pointillé matérialise un coefficient de distribution égal à 1.

L'incertitude ici montrée sur les courbes correspond aux valeurs minimales et maximales obtenues sur 20 mesures et sur différents monocristaux des gangues. Nos résultats concordent avec ceux déjà parus.

Le coefficient de distribution K défini le rapport composition finale / composition nominale. On observe sur la figure 5.21 que K est toujours supérieur à 1 pour les compositions dopées à l'yttrium, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, quelle que soit la technique de croissance employée. Néanmoins, on vérifie que $K(\text{fusion de zone}) < K(\text{flux})$.

- Mesures d'aimantation sur des monocristaux bruts de synthèse

La figure 5.22 présente des mesures d'aimantation effectuées sur des monocristaux bruts de synthèse sans recuits. Il est difficile de conclure sur le comportement de ces monocristaux. En effet, on voit que la substitution à l'yttrium entraîne des hétérogénéités de concentration en oxygène des composés que traduisent les larges transitions observées.

A ce stade de travail, un recuit des échantillons sous des atmosphères contrôlées devrait homogénéiser encore plus les concentrations en oxygène des compositions [Emmen1992; Mitzi1990].

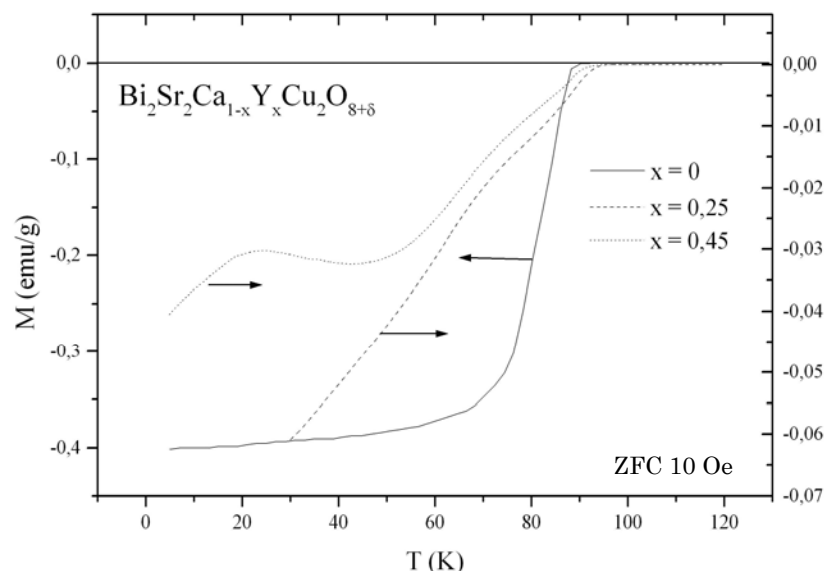
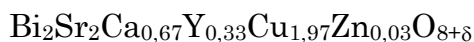


Figure 5.22 : Mesures d'aimantation effectuées sur des monocristaux bruts de synthèse dopés à l'yttrium. La concentration d'yttrium ici présentée correspond à la concentration finale.

5.4.3 Croissance de monocristaux de composition finale



Après avoir défini la courbe de distribution de l'yttrium de la figure 5.21, on peut croître des monocristaux de composition finale souhaitée $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,97}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_{8+\delta}$ en partant d'une composition nominale de $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{0,88}\text{Y}_{0,12}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$.

La croissance de cette composition a duré une semaine. Les monocristaux extraits ont une taille moyenne de $3 \times 1,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$.

5.4.3.1 Analyses MEB/ EDS-WDS

Une série de monocristaux a été analysée par EDS et cette analyse a montré que les monocristaux sont homogènes. La figure 5.24, représente une analyse ponctuelle « en ligne » sur un monocristal.

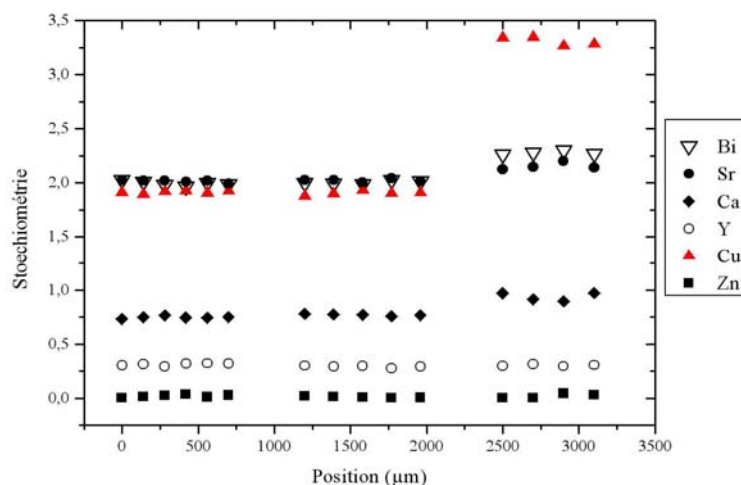


Figure 5.24 : Evolution de la composition en ligne sur un monocristal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,97}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_{8+\delta}$ déterminée à partir de mesures EDS.

Sur les deux premiers millimètres, le monocristal est constitué de la composition $\text{Bi}_{1,99}\text{Sr}_{2,01}\text{Ca}_{0,76}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,90}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_x$. Par contre le dernier millimètre se rapproche d'une composition $\text{Bi}_{2,27}\text{Sr}_{2,15}\text{Ca}_{0,94}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_{3,31}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_x$. Après dépouillement des résultats, cette composition peut correspondre à un mélange de 81 % de Bi-2212, 9 % de Bi-2223 et 10 % de CuO. En accord avec nos précédents résultats, ces phases peuvent correspondre à des intercroissances.

5.4.3.2 Mesures d'aimantation

La figure 5.25 présente les mesures d'aimantation obtenues avant et après un recuit sous flux d'oxygène de 30 minutes à 600°C sur le même monocristal.

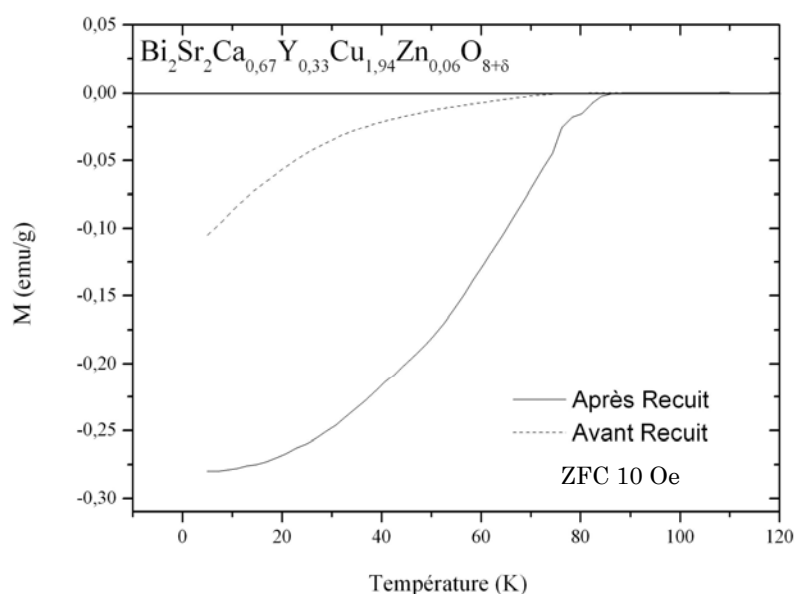


Figure 5.25 : Mesures d'aimantation sur monocristaux de composition finale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,97}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_{8+\delta}$ avant et après recuit sous flux d'oxygène à 600°C durant 30 minutes.

Le recuit améliore la transition. Par conséquent, une étude de recuits sur ces monocristaux doit être effectuée pour homogénéiser la concentration en oxygène et obtenir des largeurs de transition plus faibles.

5.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la croissance cristalline de composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ dans un four à image.

Nous avons optimisé les paramètres de la croissance (vitesse de translation, rotation et température) pour stabiliser la zone fondue suffisamment longtemps pour répondre à la lente cristallisation du système. Nous avons mis en évidence l'importance de la densification du barreau d'alimentation. Plus exactement, une pré-fusion du barreau est nécessaire pour assurer une zone fondue stable durant toute la croissance.

Nos premiers essais ont permis la croissance de monocristaux non dopés de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ pouvant atteindre des tailles de $15 \times 5 \times 0,2 \text{ mm}^3$. Néanmoins les analyses de caractérisation effectuées montrent qu'il y a parfois insertion de feuillets

V. CROISSANCE CRISTALLINE DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ durant la croissance, mais que ces intercroissances sont peu nombreuses.

La croissance d'une composition nominale dopée à l'yttrium et substituée en zinc $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ a révélé que les monocristaux s'enrichissent en yttrium par rapport au liquide durant la croissance et que les monocristaux obtenus avaient une taille moyenne plus petite que les compositions non-dopées ne dépassant pas $3 \times 1,5 \times 0,02 \text{ mm}^3$. Cette plus faible taille de monocristaux est expliquée par la présence de l'yttrium. D'autre part cette croissance de monocristaux avec du zinc a défini une limite de solubilité de 0,03 pour cet élément.

Nous avons établi la courbe de distribution de l'élément yttrium : i.e. rapport composition finale dans les monocristaux et composition nominale dans le barreau d'alimentation. Cette courbe permet de maîtriser le dopage des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et devrait permettre d'analyser par conductivité optique les parties sous-dopée et sur-dopée du diagramme de phase de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Cette courbe de distribution a permis la croissance de monocristaux de composition $\text{Bi}_{1,99}\text{Sr}_{2,01}\text{Ca}_{0,76}\text{Y}_{0,30}\text{Cu}_{1,90}\text{Zn}_{0,03}\text{O}_x$.

Les mesures d'aimantation réalisées sur ces monocristaux montrent que la composition en oxygène est hétérogène. Une campagne de recuits nous permettra d'homogénéiser cette concentration d'oxygène et d'optimiser les propriétés physiques du matériau.

De plus, nous avons montré qu'il était possible d'insérer du zinc dans cette structure. L'étude de ces composés permettra d'avoir des informations complémentaires sur le rôle joué par le zinc sur les propriétés physiques des matériaux.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, on s'est intéressé à l'influence du dopage sur la synthèse et les propriétés électroniques des cuprates supraconducteurs. Pour cela, on a étudié deux systèmes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Dans le premier la concentration des porteurs de charge est contrôlée par la substitution au strontium et dans le second, le dopage est assuré par l'yttrium. L'effet de l'impureté zinc, en substitution, sur site cuivre a également été traité sur des compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

La première partie de ce travail concerne l'étude de deux échantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: un sous-dopé ($x = 0,08$) et l'optimalement dopé ($x = 0,15$). La deuxième partie s'intéresse aux compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$.

Les spectres de réflectivité des deux échantillons de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ont été mesurés entre 60 et 12000 cm^{-1} , suivant les plans **ab** et l'axe **c**. A partir de ces spectres, nous avons déterminé par le biais de transformation de Kramers-Krönig, l'évolution de la conductivité optique entre 4 K et 300 K.

Pour l'échantillon sous-dopé, à basses fréquences et lorsque la température diminue, on observe (i) suivant l'axe **c**, une diminution de la conductivité optique (ii) dans les plans **ab**, une diminution du taux de diffusion accompagnée d'une augmentation de la masse effective. Puisque ces résultats ne sont observés que sur l'échantillon sous-dopé, ils peuvent être associés à une signature de la phase de pseudo-gap. Nos résultats suggéreraient donc que cette phase de pseudo-gap n'existe pas pour l'échantillon optimalement dopé. Ceci est en accord avec le modèle du point critique quantique (QCP) où la phase de pseudo-gap n'est présente que dans la partie sous-dopée du diagramme de phase (T , p).

Cependant, ce résultat doit être approfondi. A partir de nos mesures, l'étude de l'évolution du taux de diffusion et de la masse effective devrait nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur la dynamique des charges en présence.

Parallèlement à cela, il serait intéressant d'étudier ces mêmes échantillons par d'autres techniques (ARPES et STM entre autres) pour confronter les résultats. L'étude d'autres compositions, notamment sur-dopées, permettrait de compléter l'analyse du diagramme de phase.

Au niveau de la conductivité optique, pour analyser les stripes, l'étude d'une composition dopée néodyme $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{CuO}_4$ serait particulièrement intéressante car il a été montré que le néodyme piège les stripes dynamiques en modifiant la structure cristalline.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons travaillé sur les compositions $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. Nous avons nous mêmes synthétisé ces compositions, d'abord sur poudres, pour élaborer ensuite des céramiques et enfin des monocristaux.

Pour que les céramiques soient monophasées avec une bonne cristallinité, nous avons comparé deux voies d'élaboration : la voie solide habituellement utilisée, et la voie citrate modifiée plus spécifique à notre laboratoire. Les différentes techniques de caractérisation utilisées (MEB, RX) ont montré que les poudres issues par voie citrate modifiée sont plus homogènes que celles issues de la voie solide. C'est donc à partir de cette de voie de synthèse que les compositions dopées à l'yttrium et substituées en zinc ont été élaborées.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les analyses EDS ont confirmé la bonne stoechiométrie des cations et des analyses thermogravimétriques ont montré que la concentration d'oxygène ne variait pas entre les différentes compositions.

Une analyse approfondie des diagrammes RX a mis en évidence que pour des concentrations d'yttrium comprises entre 0,3 et 0,4, les poudres présentaient plus de défauts, particulièrement dans les directions $(00l)$. Quant l'impureté zinc est insérée, il y a une diminution du paramètre de maille **a**, accompagnée d'une augmentation de **b**, dans ce même intervalle de composition d'yttrium.

L'évolution de la température critique des composés a été étudiée par le biais de mesures de transport. Les compositions comportant du zinc montrent des températures critiques plus faibles, expliquées par les fluctuations induites par le zinc. Un résultat notable, est que la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ montre une chute de température critique plus importante. Puisque c'est pour cette même composition que le désordre structural est observé, la chute de T_c pourrait s'expliquer par ce désordre microstructural.

Les études de résistivité ont également fait apparaître sur les compositions dopées à l'yttrium une valeur de composition critique x_c en yttrium. En dessous de cette valeur, les compositions sont métalliques à haute température et supraconductrices à basse température. Au dessus de x_c , elles présentent une conductivité de type VRH. Le même changement est observé avec la substitution en zinc. La concentration critique de zinc y_c ($y \sim 0,06$ soit 3% atomique) est nettement inférieure à x_c de l'yttrium ($x \sim 0,5$ soit 50 %). Si le mécanisme VRH observé à forte concentration en yttrium est lié au désordre (distribution aléatoire Y^{3+} sur Ca^{2+}) qui entraîne la localisation des états en bord de bandes de conduction, nos résultats semblent montrer que cette localisation est plus rapide avec l'impureté zinc. Cette augmentation plus rapide de la localisation par le zinc peut s'expliquer par le fait que sa substitution a lieu directement dans les plans conducteurs.

En ce qui concerne l'effet des différents dopants sur site calcium, la température critique T_c montre une diminution en fonction du rayon ionique du substituant. Le magnétisme de celui-ci, hors plans conducteurs, ne semble pas affecter la T_c . Au contraire, la présence du zinc diamagnétique, dans les plans conducteurs, entraîne une diminution de la température critique. Des mesures de susceptibilité magnétique doivent être entreprises afin de les coupler aux mesures de transport.

Pour mieux étudier les propriétés intrinsèques en fonction du dopage, il s'avère nécessaire de faire l'étude sur des monocristaux. Dans le cadre de cette thèse, la croissance de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ a été menée par la technique de fusion de zone dans un four à image. La croissance de ce composé à fusion non-congruente est complexe due au grand nombre de cations mis en jeu. Nous avons montré que d'une part, la croissance de ces cristaux est très lente (0,2 mm/h) et d'autre part, une pré-fusion rapide du barreau est nécessaire pour assurer la stabilité de la zone fondue durant la croissance. Une difficulté supplémentaire s'ajoute lors du dopage en yttrium. En effet, cet élément ne se réparti pas dans les mêmes proportions entre le liquide et le cristal. Une courbe de distribution de ce dopant a donc dû être établie afin d'obtenir les compositions souhaitées. La qualité des cristaux élaborés a été vérifiée par différentes techniques (MEB, MET, EDS....) et une première étude de leurs propriétés physiques a été entreprise.

L'étude de compositions sous-dopées, optimalement dopé, et sur-dopées de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ par conductivité optique devrait permettre de définir et comparer le diagramme de phase (T , porteurs) pour cette famille de cuprate avec les résultats obtenus sur $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. De plus, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'impureté zinc dans les monocristaux sur la dynamique des charges, plus particulièrement pour la composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,67}\text{Y}_{0,33}\text{Cu}_{1,94}\text{Zn}_{0,06}\text{O}_{8+\delta}$ où on observe une chute plus prononcée de la température critique.

Bibliographie

Bibliographie

- [Abrikosov1961] Abrikosov A. A. and L. P. Gorkov, Soc. Phys. JETP 12 (1961) 1243
39, 1780 (1961).
- [Aeppli1997] Aeppli G., *et al.*, *Nearly Singular Magnetic Fluctuations in the Normal State of a High-Tc Cuprate Superconductor*. Science **278**, 1432 (1997).
- [Aharony1988] Aharony A., *et al.*, *Magnetic phase diagram and magnetic pairing in doped La₂CuO₄*. Phys. Rev. Lett. **60**, 1330 (1988).
- [Akoshima1999] Akoshima M., *et al.*, *Transport and mSR studies at $p \sim 1/8$ in the Bi-2212 and Y-123 phases*. **117**, 1163 (1999).
- [Akoshima1998] Akoshima M., *et al.*, *Anomalous suppression of superconductivity in Zn-substituted Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_x(Cu_{1-y}Zn_y)₂O_{8+d}*. Physical Review B **57**, 7491 (1998).
- [Alloul1989] Alloul H., *et al.*, *⁸⁹Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in YBa₂Cu₃O_{6+x}*. Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).
- [Anderson1987] Anderson P. W., Science **235**, 1196 (1987).
- [Anderson1958] Anderson P. W., *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*. Physical Review **109**, 1492 (1958).
- [Ando1995] Ando Y., *et al.*, *Logarithmic Divergence of both In-Plane and Out-of-Plane Normal-State Resistivities of Superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄ in the Zero-Temperature Limit*. Phys. Rev. Lett. **75**, 4662 (1995).
- [Ando2000] Ando Y., *et al.*, *Carrier concentrations in Bi₂Sr_{2-z}La_zCuO_{6+delta} single crystals and their relation to the Hall coefficient and thermopower*. Phys. Rev. B **61**, R14956 (2000).
- [Arai1999] Arai M., *et al.*, *Incommensurate Spin Dynamics of Underdoped Superconductor YBa₂Cu₃O_{6.7}*. Phys. Rev. Lett **83**, 608 (1999).
- [Ashcroft2002] Ashcroft N. and D. Mermin, *Physique des solides*. (2002).
- [Aubin1997] Aubin H., *et al.*, *Angular Position of Nodes in the Superconducting Gap of YBCO*. Phys. Rev. Lett. **78**, 2624 (1997).
- [Autret-Lambert2005] Autret-Lambert C., *et al.*, *Influence of doping agents on the behaviour of the modulated Bi-2212 compound*. To be published (2005).
- [Awana1993] Awana V. P. S., *et al.*, *Superconductivity in Pr- and Ce-doped Bi₂CaSr₂Cu₂O_y systems*. Physical Review B (Condensed Matter) **48**, 1211 (1993).
- [Awana1996] Awana V. P. S., *et al.*, *Effect of substituting Ce at the Ca site on the high-temperature superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+delta}*. Physical Review B (Condensed Matter) **53**, 2245 (1996).
- [Azrak1993] Azrak A. E., *et al.*, *Infrared properties of YBa₂Cu₃O₇ and Bi₂Sr₂Can-1CunO_{2n+4} thin films*. Phys. Rev. B **49**, 9846 (1993).
- [Bandyopadhyay1999] Bandyopadhyay B., *Variation of T_c and transport properties of the Co-doped Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O₈ system*. Physical Review B **60**, 3680 (1999).
- [Bardeen1957] Bardeen J., *et al.*, *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **108**, 1178 (1957).
- [Batlogg1987] Batlogg B., *et al.*, *Isotope Effect in the High-Tc Superconductors Ba₂YC₃O₇ and Ba₂EuCu₃O₇*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2333 (1987).
- [Bednorz1986] Bednorz J. G. and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [Ben Ali1997] Ben Ali A., *et al.*, *Marginal Fermi liquid behaviour within a Fermi liquid theory*. Physica C: Superconductivity **282-287**, 1801 (1997).
- [Beschoten1996] Beschoten B., *et al.*, *Coexistence of Superconductivity and Localization in Bi₂Sr₂(Ca_zPr_{1-z})Cu₂O_{8+y}*. Physical Review Letters **77**, 1837 (1996).
- [Birgeneau1988] Birgeneau R. J., *et al.*, *Antiferromagnetic spin correlations in insulating, metallic, and superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄*. Phys. Rev. B **38**, 6614 (1988).
- [Bobroff2004] Bobroff J., *Impuretés et systèmes corréles*. Habilitation à diriger des recherches - Université Paris XI Orsay (2004).

BIBLIOGRAPHIE

- [Boebling1996] Boebling G. S., *et al.*, *Insulator-to-Metal Crossover in the Normal State of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Near Optimum Doping*. Phys. Rev. Lett. **77**, 5417 (1996).
- [Born1954] Born M. and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford, London (1954).
- [Bourges2003] Bourges P., *Dynamique de spins dans les oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique*. Habilitation à diriger les recherches - Université de Paris-Sud Orsay (2003).
- [Brookes2001] Brookes N. B., *et al.*, *Detection of Zhang-Rice Singlets Using Spin-Polarized Photoemission*. Phys. Rev. Lett. **87**, 237003 (2001).
- [Cai1997] Cai Z.-X. and Y. Zhu, *Dislocation-assisted-diffusion model and the mechanism for bismuth cuprate 2212-to-2223 transformation*. Materials Science and Engineering A **238**, 210 (1997).
- [Calestani1989] Calestani G., *et al.*, Physica C **161**, 598 (1989).
- [Campuzano1999] Campuzano J. C., *et al.*, *Electronic Spectra and Their Relation to the (π, π) Collective Mode in High- T_c Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **83**, 3709 (1999).
- [Cao2000] Cao Q., *et al.*, *The comparable effects on transport properties in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals*. Physica C: Superconductivity **334**, 237 (2000).
- [Caprara1998] Caprara S., *et al.*, *The Stripe-Phase Quantum-Critical-Point Scenario for High- T_c Superconductors*. cond-mat 9812279 (1998).
- [Castellani1995] Castellani C., *et al.*, *Singular Quasiparticle Scattering in the Proximity of Charge Instabilities*. Phys. Rev. Lett. **75**, 4650 (1995).
- [Cava1987] Cava R. J., *et al.*, *Crystal structure of the high-temperature superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ above and below T_c* . Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **35**, 6716 (1987).
- [Chakravarty2001] Chakravarty S., *et al.*, *Hidden order in the cuprates*. Phys. Rev. Lett. **63**, 094503 (2001).
- [Cheetham1988] Cheetham A. K., *et al.*, *Control of copper valence in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_8$* . Nature **333**, 21 (1988).
- [Chen1995] Chen C. Y., *et al.*, *Comparison of strontium-induced and oxygen-induced holes in La_2CuO_4* . Phys. Rev. B **56**, R513 (1995).
- [Chen1994] Chen X., *et al.*, *Phase separation and oxygen variation in Pr-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . Physical Review B (Condensed Matter) **50**, 3431 (1994).
- [Chen1998] Chen X. H., *Superconductivity and Raman scattering in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$* . Physical Review B **57**, 5082 (1998).
- [Chen1997] Chen X. K., *et al.*, *Electronic Raman scattering in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$* . Phys. Rev. B **51**, R513 (1997).
- [Cheong1991] Cheong S.-W., *et al.*, *Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. Lett. **67**, 1791 (1991).
- [Chu1988] Chu C. W., *et al.*, *Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements*. Physical Review Letters **60**, 941 (1988).
- [Cima1990] Cima M. J., *et al.*, *Influence of growth parameters on the microstructure of directionally solidified $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$* . J. Mater. Res. **5**(9), 1834 (1990).
- [Clayhold1989] Clayhold J., *et al.*, *Approaching the Mott-Hubbard insulator in the 85-K superconductor $\text{Bi}_{1-x}(\text{Sr},\text{Ca})_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ by doping with Tm*. Physical Review B (Condensed Matter) **39**, 7320 (1989).
- [Collins1989] Collins R. T., *et al.*, *Infrared study of anisotropy in single-crystal $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Physical Review B (Condensed Matter) **39**, 2251 (1989).
- [Crawford1991] Crawford M. K., *et al.*, *Lattice instabilities and the effect of copper-oxygen-sheet distortions on superconductivity in doped La_2CuO_4* . Phys. Rev. B **44**, 7749 (1991).

- [Dagotto1994] Dagotto E., *Correlated electrons in high-temperature superconductors*. Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [Devereaux1994] Devereaux T. P., et al., *Electronic Raman scattering in high-Tc superconductors: A probe of d2x-y2 pairing*. Phys. Rev. Lett. **72**, 396 (1994).
- [Ding1996] Ding H., et al., *Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-Tc superconductors*. Nature **382**, 51 (1996).
- [Dordevic2003] Dordevic S. V., et al., *Josephson Plasmon and Inhomogeneous Superconducting State in La_{2-x}Sr_xCuO₄*. Physical Review Letters **91**, 167401 (2003).
- [Douy2001] Douy A., *Polyacrylamide gel: an efficient tool for easy synthesis of multicomponent oxide precursors of ceramics and glasses*. International Journal of Inorganic Materials **3**, 699 (2001).
- [Dumm2002] Dumm M., et al., *Electromagnetic Response of Static and Fluctuating Stripes in Cuprate Superconductors*. Physical Review Letters **88**, 147003 (2002).
- [Emery1987] Emery V. J., *Theory of high-Tc superconductivity in oxides*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [Emery 1999] Emery V. J., et al., *Stripe phases in high-temperature superconductors*. cond-matt 9907228 (1999).
- [Emery1995] Emery V. J. and S. A. Kivelson, *Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density* 434. Nature **374**, 434 (1995).
- [Emmen1992] Emmen J. H. P. M., et al., *Crystal growth and annealing experiments of the high Tc superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ + δ* . Journal of Crystal Growth **118**, 477 (1992).
- [Endoh1988] Endoh Y., et al., *Static and dynamic spin correlations in pure and doped La₂CuO₄*. Phys. Rev. B **37**, 7443 (1988).
- [Feng2003] Feng S. J., et al., *Structural modifications and phonon softening in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}RxCu₂O_{8+d} (R =Pr and Gd) single crystals*. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2859 (2003).
- [Flatté1997] Flatté M. E., *Quasiparticle resonant states as a probe of short-range electronic structure and Andréev coherence*. Phys. Rev. B. **56**, 11213 (1997).
- [Fleming1987] Fleming R. M., et al., *Temperature and composition dependence of the tetragonal-orthorhombic distortion in La_{2-x}Sr_xCuO₄- δ* . Phys. Rev. B **35**, 7191 (1987).
- [Fujii2001] Fujii T., et al., *Single-crystal growth of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} (Bi-2223) by TSFZ method*. Journal of Crystal Growth **223**, 175 (2001).
- [Fujiwara1993] Fujiwara A., et al., *Two effects of iodine intercalation on Tc in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}YxCu₂O₈: Two-dimensionality and charge transfer*. Physica C **208**, 29 (1993).
- [Fukuzumi1996] Fukuzumi Y., et al., *Universal Superconductor-Insulator Transition and Tc Depression in Zn-Substituted High- Tc Cuprates in the Underdoped Regime*. Phys. Rev. Lett **76**, 684 (1996).
- [Gabay1993] Gabay M. and P. Lederer, *Resistivity in the spin-gap phase of strongly correlated fermions*. Physical Review B (Condensed Matter) **47**, 14462 (1993).
- [Gao1993] Gao F., et al., *Infrared properties of epitaxial La_{2-x}Sr_xCuO₄ thin films in the normal and superconducting states*. Physical Review B (Condensed Matter) **47**, 1036 (1993).
- [Gao1992] Gao Y., *Superconducting and magnetic phase boundaries in Bi₂Sr₂Ca_{1-x}MxCu₂O₈, with M=Y, Gd, and Pr*. Physical Review B **45**, 7436 (1992).
- [Gao1988] Gao Y., et al., Science **241**, 954 (1988).
- [Garnier2001] Garnier V., et al., *Optimization of sintering conditions on the Bi-2223 formation and grain size*. Materials Science and Engineering B **83**, 48 (2001).
- [Garnier1999] Garnier V., et al., *Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics*. Physica C **319**, 197 (1999).
- [Gasumyants1996] Gasumyants V. E., et al., *Scaling of the thermoelectric power in a wide temperature range in Bi₂/Sr₂/Ca_{1-x}/Nd_xCu₂O₈*

BIBLIOGRAPHIE

- y*] ($x=0-0.5$): *Experiment and interpretation*. Physical Review B (Condensed Matter) **53**, 905 (1996).
- [Ginzburg1950] Ginzburg V. L. and L. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [Goodenough1971] Goodenough J. B., *Metallic oxides*. Progress in Solid State Chemistry **5**, 145 (1971).
- [Goodenough1990] Goodenough J. B. and A. Manthiram, *Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides*. Journal of Solid State Chemistry **88**, 115 (1990).
- [Gor'kov1985] Gor'kov, JETP Lett. **40**, 1155 (1985).
- [Grebille2001] Grebille D. and a. O. P. H. Leligny, *Comment on "Incommensurate composite structure of the superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ "*. Physical Review B **64**, 106501 (2001).
- [Gu1996] Gu G. D., *et al.*, *Effect of growth conditions on crystal morphology and superconductivity of Bi-2212 oxide*. Physica C **263**, 180 (1996).
- [Gu1993] Gu G. D., *et al.*, *Large single crystal Bi-2212 along the c-axis prepared by floating zone method*. Journal of Crystal Growth **130**, 325 (1993).
- [Gurvitch1987] Gurvitch M. and A. T. Fiory, *Resistivity of $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to 1100 K: Absence of saturation and its implications*. Phys. Rev. Lett. **59**, 1337 (1987).
- [Häfliger2004] Häfliger P. S., *et al.*, *Observation of the pseudogap in the heavily overdoped high-temperature superconductor*. Europhys. Lett. **67**, 1018 (2004).
- [Hardy1993] Hardy, *et al.*, *Precision measurements of the temperature dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: Strong evidence for nodes in the gap function*. Phys. Rev. Lett. **70**, 3999 (1993).
- [Henn1997] Henn R., *et al.*, *Dynamics of the c-polarized infrared-active modes in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Physical Review B (Condensed Matter) **56**, 6295 (1997).
- [Homes1993] Homes C. C., *et al.*, *Optical conductivity of c axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$: Evidence for a pseudogap*. Physical Review Letters **71**, 1645 (1993).
- [Huang1996] Huang Y., *et al.*, *Primary crystallization field and crystal growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$* . Journal of Crystal Growth **166**, 867 (1996).
- [Huang1998] Huang Y. T., *et al.*, *Phase evolution of co-precipitated Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O powder*. Physica C: Superconductivity **294**, 140 (1998).
- [Hunt1999] Hunt A. W., *et al.*, *^{63}Cu NQR Measurement of Stripe Order Parameter in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. Lett. **82**, 4300 (1999).
- [Ilonca2000] Ilonca G., *et al.*, *Transport phenomena in Zn-substituted $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+d}$* . Physica B: Condensed Matter **284-288**, 1099 (2000).
- [Ilonca2003] Ilonca G., *et al.*, *Critical currents of Bi:2212 doped by Fe and Ni*. Physica C **388-389**, 425 (2003).
- [Imada1998] Imada M., *et al.*, *Metal-insulator transitions*. Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [Imai1988] Imai T., *et al.*, *Anomalous Temperature Dependence of Cu Nuclear Spin-Lattice Relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$* . J. Phys. Soc. Japan **57**, 2280 (1988).
- [Ino1999] Ino A., *et al.*, *Fermi Surface and Band Dispersion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1496 (1999).
- [Inoue1989] Inoue Y., *et al.*, *Modulated structure in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$* . Physical Review B (Condensed Matter) **40**, 7307 (1989).
- [Ishida1998] Ishida K., *et al.*, *Pseudogap behavior in single-crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ probed by Cu NMR*. Physical Review B (Condensed Matter) **58**, R5960 (1998).
- [Jayaram1991] Jayaram B., *et al.*, *Localization and interaction effects during superconductor-insulator transition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$* . Physical Review B (Condensed Matter) **43**, 5444 (1991).
- [Jeon1995] Jeon D.-S., *et al.*, *Zn substitution effect for Cu on the anisotropic transport properties in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ single crystals*. Physica C **253**, 102 (1995).
- [Jin1999] Jin H. and J. Kotzler, *Effect of La-doping on growth and superconductivity of Bi-2212 crystals*. Physica C: Superconductivity **325**, 153 (1999).

- [Jin1995] Jin H., *et al.*, *Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals from eutectic melts*. Journal of Crystal Growth **149**, 269 (1995).
- [Kakihana1996] Kakihana M., *Raman-active phonons in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($x=0;1$): Effects of hole filling and internal pressure induced by Y doping for Ca, and implications for phonon assignments*. Physical Review B **53**, 11796 (1996).
- [Kambe1995] Kambe S., *et al.*, *Origin of modulated structure for high- T_c $\text{Bi}_2\text{212}$ superconductor*. Physica C: Superconductivity **250**, 50 (1995).
- [Kambe1990] Kambe S., *et al.*, *Superconductive transition at 98.5 K in monoclinic $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$* . Physical Review B (Condensed Matter) **42**, 2669 (1990).
- [Kan1992] Kan X. B. and S. C. Moss, *Four-dimensional crystallographic analysis of the incommensurate modulation in a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystal*. Acta Cryst. B **48**, 122 (1992).
- [Kao1991] Kao H. L., *et al.*, *In situ growth and properties of single-crystalline-like $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ epitaxial films by off-axis sputtering*. Applied Physics Letters **59**, 2748 (1991).
- [Karppinen1996] Karppinen M., *et al.*, *Determination of oxygen content and metal valences in oxide superconductors by chemical methods*. Superconductor Science and Technology **9**, 121 (1996).
- [Kato1994] Kato M., *et al.*, *Dependence of T_c on the excess oxygen content $[\delta]$ in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ annealed under high pressures of oxygen*. Physica C: Superconductivity **226**, 243 (1994).
- [Kawano1992] Kawano T., *et al.*, *Correlation of Bi and Cu valencies with structural modulation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$* . Journal of Materials Research **7**, 299 (1992).
- [Kendziora1992] Kendziora C., *et al.*, *Composition, structure, and electrical properties of $\text{Bi}_{2-y}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Y}_y\text{Cu}_2\text{O}_8$: A single-crystal study*. Physical Review B (Condensed Matter) **45**, 13025 (1992).
- [Kim2005] Kim Y. H., *et al.*, *Evidence of coherent c-axis charge transport in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ superconductors*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **71**, 092508 (2005).
- [Kirk1988] Kirk M., *et al.*, Science **242**, 1673 (1988).
- [Kirtley1996] Kirtley J. R., *et al.*, *Direct Imaging of Integer and Half-Integer Josephson Vortices in High- T_c Grain Boundaries*. Phys. Rev. Lett. **76**, 1336 (1996).
- [Kitajima1999] Kitajima T., *et al.*, *Anisotropic resistivity of the antiferromagnetic insulator $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{ErCu}_2\text{O}_8$* . Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 3169 (1999).
- [Kivelson2001] Kivelson S., *et al.*, *Thermodynamics of the interplay between magnetism and high-temperature superconductivity*. cond-mat 0105200 (2001).
- [Kivelson1998] Kivelson S. A., *et al.*, *Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator*. Nature **393**, 550 (1998).
- [Kluge1995] Kluge T., *et al.*, *Clear distinction between the underdoped and overdoped regime in the T_c suppression of Cu-site-substituted high- T_c cuprates*. Physical Review B **52**, R727 (1995).
- [Koike2001] Koike Y., *et al.*, *Cu-site-substitution effects on the $1/8$ anomaly in the high- T_c cuprates and on the anomaly at $x=0.21$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Physica C: Superconductivity **357-360**, 82 (2001).
- [Konstantinovic2000] Konstantinovic Z., *Influence du dopage sur les propriétés de transport à l'état normal de couches minces de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$. Effet du pseudogap*. Thèse Université Paris-Sud (2000).
- [Kramers1927] Kramers H. A., Estratto dagli Atti del Congr. Int. Fis. **2**, 545 (1927).
- [Kronig1926] Kronig R. L., J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [Kugler2001] Kugler M., *et al.*, *Scanning Tunneling Spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$: New Evidence for the Common Origin of the Pseudogap and Superconductivity*. Phys. Rev. Lett. **86**, 4911 (2001).
- [Landau1937] Landau L., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **7**, 371 (1937).

BIBLIOGRAPHIE

- [Landau1957] Landau L. D., Soviet. Phys. JETP. **3**, 920 (1957).
- [Laughlin1997] Laughlin R. B., *Evidence for Quasiparticle Decay in Photoemission from Underdoped Cuprates*. Phys. Rev. Lett. **79**, 1726 (1997).
- [Le Page1989] Le Page Y., *et al.*, *Origin of the incommensurate modulation of the 80-K superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8.21} derived from isostructural commensurate Bi₁₀Sr₁₅Fe₁₀O₄₆*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **40**, 6810 (1989).
- [Lee1992] Lee P. A. and N. Nagaosa, *Gauge theory of the normal state of high-T_c superconductors*. Physical Review B (Condensed Matter) **46**, 5621 (1992).
- [Li1998] Li X. G., *et al.*, *Effect of Pr scattering on the penetration depth λ_{ab} in Bi₂/Sr₂/Ca_{1-x}Pr_x/Cu₂O_{8+ δ} single crystals*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **58**, 1000 (1998).
- [Liang2002] Liang B. and C. T. Lin, *On the growth of underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} single crystals by TSPZ method*. Journal of Crystal Growth **237**, 756 (2002).
- [Liang2002] Liang B., *et al.*, *Single crystals of triple-layered cuprates Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} : growth, annealing and characterization*. Physica C **383**, 75 (2002).
- [Lobo1996] Lobo R., *Approche expérimentale et conceptuelle de la réponse infrarouge-visible des oxydes supraconducteurs*. Thèse de l'Université d'Orléans (1996).
- [Lobo2005] Lobo R., *Du continu à l'ultraviolet: Diffusion élastique de la lumière dans les oxydes*. Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris 7 (2005).
- [Locquet1998] Locquet J.-P., *et al.*, *Doubling the critical temperature of La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ using epitaxial strain*. Nature **394**, 453 (1998).
- [Loeser1996] Loeser A. G., *et al.*, *Excitation Gap in the Normal State of Underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O₈₊*. Science **273**, 325 (1996).
- [Loram1997] Loram J. W., *et al.*, *Superconducting and normal state energy gaps in Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_{7- δ} from the electronic specific heat*. Physica C: Superconductivity **282-287**, 1405 (1997).
- [Loram1990] Loram J. W., *et al.*, *The electronic specific heat of YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O₇ from 1.6 K to 300 K*. Physica C **271**, 243 (1990).
- [Lucarelli2003] Lucarelli A., *et al.*, *Phase Diagram of La_{2-x}Sr_xCuO₄ Probed in the Infrared: Imprints of Charge Stripe Excitations*. Physical Review Letters **90**, 037002 (2003).
- [Lucarelli_b2003] Lucarelli_b A., *et al.*, *Lucarelli et al. Reply*. Physical Review Letters **91**, 129702 (2003).
- [Maeda1990] Maeda A., *et al.*, *Physical properties of BiSr₂Can - 1CunOy (n=1,2,3)*. Physical Review B (Condensed Matter) **41**, 6418 (1990).
- [Maeda1988] Maeda H., *et al.*, *A New High-T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element*. Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).
- [Majewski1996] Majewski P., *Bismuth based High Temperature superconductors* 129 (1996).
- [Majewski2000] Majewski P., *Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO*. J. Mater. Res. **15**, 854 (2000).
- [Majewski1997] Majewski P., *et al.*, *Relationships between the chemical composition and properties of the high-temperature superconductor Bi_{2+x}Sr_{2-y}Ca_{1+y}Cu₂O_{8+d}*. Journal of Materials Science **32**, 5137 (1997).
- [Maljuk2001] Maljuk A., *et al.*, *On the growth of overdoped Bi-2212 single crystals under high oxygen pressure*. Physica C **355**, 140 (2001).
- [Mandal1991] Mandal P., *Variation of T_c and transport properties with carrier concentration in Y- and Pb-doped Bi-based superconductors*. Physical Review B **43**, 13102 (1991).
- [Mandrus1992] Mandrus D., *et al.*, *Resistivity study of Bi₂/Sr₂/Ca_{1-x}Y_x/Cu₂O₈ single crystals*. Physical Review B (Condensed Matter) **45**, 12640 (1992).

- [Manifacier1999] Manifacier L., *et al.*, *Correlations between crystallographic and physical properties in (Bi, Pb)₂Sr₂(Ca, Y)Cu₂O_{8+Δ} superconductors*. Physica B: Condensed Matter **259-261**, 562 (1999).
- [Marin1999] Marin C., *et al.*, *Properties of a large La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_{4+Δ} single crystal grown by the travelling-solvent floating-zone method*. Physica C: Superconductivity **320**, 197 (1999).
- [Martin1990] Martin S., *et al.*, *Normal-state transport properties of Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6+Δ} crystals*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **41**, 846 (1990).
- [Mason1992] Mason T. E., *et al.*, *Magnetic dynamics of superconducting La_{1.86}Sr_{0.14}CuO₄*. Phys. Rev. Lett. **68**, 1414 (1992).
- [Mason1994] Mason T. E., *et al.*, *Magnetic fluctuations in superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄*. Physica B: Condensed Matter **199-200**, 284 (1994).
- [Matsuzaki2001] Matsuzaki T., *et al.*, *Superconducting gap and pseudogap behavior in high-T_c cuprates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **62**, 29 (2001).
- [McElroy2003] McElroy K., *et al.*, *Relating atomic-scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+Δ}*. Nature **422**, 592 (2003).
- [Menken1991] Menken M. J. V., *et al.*, *Crystal growth of Bi-based (85 K) high-T_c superconducting compounds with a mirror furnace*. Journal of Crystal Growth **113**, 9 (1991).
- [Mesot1999] Mesot J., *et al.*, *Superconducting Gap Anisotropy and Quasiparticle Interactions: A Doping Dependent Photoemission Study*. Phys. Rev. Lett. **83**, 840 (1999).
- [Mihailovic1998] Mihailovic D., *et al.*, *Distinct charge and spin gaps in underdoped YBa₂Cu₃O_{7-Δ} from analysis of NMR, neutron scattering, tunneling, and quasiparticle relaxation experiments*. Phys. Rev. B **60**, R6695 (1998).
- [Mimouni2002] Mimouni M., *et al.*, *Structural and transport properties of superconducting ceramics Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+Δ}*. Physica B **321**, 287 (2002).
- [Mitchell1995] Mitchell J. F., *et al.*, *Rapid synthesis of 93 K Bi-2212 superconductor from hydroxide precursors*. Physica C **245**, 126 (1995).
- [Mitzi1990] Mitzi D. B., *et al.*, *Growth and properties of oxygen- and ion-doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+Δ} single crystals*. Physical Review B **41**, 6564 (1990).
- [Miyakawa1998] Miyakawa N., *et al.*, *Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-Δ}*. Phys. Rev. Lett. **80**, 157 (1998).
- [Mochiku1994] Mochiku T. and K. Kadowaki, *Growth and properties of Bi₂Sr₂(Ca, Y)Cu₂O_{8+Δ} single crystals*. Physica C **235-240**, 523 (1994).
- [Moodenbaugh1988] Moodenbaugh A. R., *et al.*, *Superconducting properties of La_{2-x}Ba_xCuO₄*. Phys. Rev. B **38**, 4596 (1988).
- [Moshchalkov1999] Moshchalkov V. V., *et al.*, *1D quantum transport in the even-chain spin-ladder compound Sr_{2.5}Ca_{11.5}Cu₂₄O₄₁ and YBa₂Cu₄O₈*. Europhysics Letters **46**, 75 (1999).
- [Mott1979] Mott N. F. and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. (1979).
- [Munakata1992] Munakata F., *et al.*, *Thermoelectric power of Bi₂/Sr₂/Ca_{1-x}/Y_x/Cu₂/O_{8+y}*. Physical Review B (Condensed Matter) **45**, 10604 (1992).
- [Nachumi1996] Nachumi B., *et al.*, *Muon Spin Relaxation Studies of Zn-Substitution Effects in High-T_c Cuprate Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **77**, 5421 (1996).
- [Nagano1993] Nagano T., *et al.*, *Bulk superconductivity in both tetragonal and orthorhombic solid solutions of (La_{1-x}Sr_x)₂CuO_{4-Δ}*. Phys. Rev. B **48**, 9689 (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [Nagashima2003] Nagashima O., *et al.*, *Improvement of superconductivity in Bi-2212 single crystals grown by a vertical Bridgman method*. Physica C **392-396**, 505 (2003).
- [Nakamura1993] Nakamura Y. and S. Uchida, *Anisotropic transport properties of single-crystal La_{2-x}Sr_xCuO₄: Evidence for the dimensional crossover*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **47**, 8369 (1993).
- [Nakano1998] Nakano T., *et al.*, *Correlation between the Doping Dependences of Superconducting Gap Magnitude $2\Delta_0$ and Pseudogap Temperature T^* in High- T_c Cuprates*. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2622 (1998).
- [Nazzari1988] Nazzari A. I., *et al.*, *New procedure for determination of [Cu-O]_p charge and oxygen content in high T_c copper oxides*. Physica C **153**, 1367 (1988).
- [Nguyen1983] Nguyen N., *et al.*, *Oxydes ternaires de cuivre a valence mixte de type K₂NiF₄ deficitaires en oxygene: Evolution progressive d'un etat semi-conducteur vers un etat semi-metallique des oxydes La_{2-x}Sr_xCuO_{4-x/2+ δ}* . Journal of Physics and Chemistry of Solids **44**, 389 (1983).
- [Niu1989] Niu H., *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L784 (1989).
- [Norman1997] Norman M. R., *et al.*, *Destruction of the Fermi surface in underdoped high- T_c superconductors*. Nature **79**, 2113 (1997).
- [Obertelli1991] Obertelli S. D., *et al.*, *Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides*. Phys. Rev. B **46**, 14928 (1991).
- [Oda2000] Oda M., *et al.*, *Novel relation between T_c and low- T energy gap $2[\Delta_0]$ in Bi2212 and La214: an STS study*. Physica C: Superconductivity **341-348**, 847 (2000).
- [Orenstein1990] Orenstein J., *et al.*, *Frequency- and temperature-dependent conductivity in YBa₂Cu₃O_{6+x} crystals*. Phys. Rev. B **42**, 6342 (1990).
- [Pan2000] Pan H. S., *et al.*, *Imaging the effects of impurity atoms on superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}*. Nature **403**, 746 (2000).
- [Petricek1990] Petricek V. and P. L. Yan Gao, and Philip Coppens, *X-ray analysis of the incommensurate modulation in the 2:2:1:2 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor including the oxygen atoms*. Physical Review B **42**, 387 (1990).
- [Pham1992] Pham A. Q., *et al.*, *Synthesis and characterization of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ without excess oxygen*. Physica C **191**, 77 (1992).
- [Pham1994] Pham A. Q., *et al.*, Physica C **194**, 243 (1994).
- [Pines1966] Pines D. and Nozières P. *The theory of quantum liquids*. (New York: Benjamin).
- [Pines1997] Pines D., *Understanding high temperature superconductors: Progress and prospects*. Physica C: Superconductivity **282-287**, 273 (1997).
- [Pintschovius1989] Pintschovius L., *Lattice dynamics of La₂NiO₄*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **40**, 2229 (1989).
- [Poirot-Reveau2002] Poirot-Reveau N., *et al.*, *Signature of stripes in the optical conductivity of La₂NiO_{4.11}*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **65**, 094503 (2002).
- [Presland1991] Presland M. R., *et al.*, *General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors*. Physica C **176**, 91 (1991).
- [Proust2002] Proust C., *et al.*, *Heat Transport in a Strongly Overdoped Cuprate: Fermi Liquid and a Pure d-Wave BCS Superconductor*. Physical Review Letters **89**, 147003 (2002).
- [Puchkov1996] Puchkov A. V., *et al.*, *The pseudogap state in high- T_c superconductors: an infrared study*. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 10049 (1996).
- [Qian1999] Qian G. G., *et al.*, *The electronic structure and transport properties of Bi₂Sr_{2-x}La_xCaCu₂O_y ($x=0.0-0.8$)*. Physica C: Superconductivity **313**, 58 (1999).
- [Quitmann1992] Quitmann C., *et al.*, *Scaling behavior at the insulator-metal transition in Bi₂Sr₂(Ca_zR_{1-z})Cu₂O_{8+y} where R is a rare-earth element*. Physical Review B (Condensed Matter) **46**, 11813 (1992).

- [Radaelli1994] Radaelli P. G., *et al.*, *Structural and superconducting properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ as a function of Sr content*. Phys. Rev. B **49**, 4163 (1994).
- [Rama Sita1995] Rama Sita D. and R. Singh, *Structural and superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$* . Solid State Communications **94**, 969 (1995).
- [Rama Sita1994] Rama Sita D. and R. Singh, *Structural and superconducting Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$* . International Journal of Modern Physics B **8**, 2283 (1994).
- [Rama Sita1998] Rama Sita D. and R. Singh, *Thermo-electric power studies on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ system*. Physica C: Superconductivity **296**, 21 (1998).
- [Randeria1997] Randeria M. and C. J.C., *High T_c Superconductors: New Insights from Angle-Resolved Photoemission*. cond-mat 9709107 (1997).
- [Rao1990] Rao C. N. R., *et al.*, *Superconducting cuprates of the series $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$; ($\text{Ln}=\text{rare earth or Y}$)*. Superconductor Science and Technology **3**, 242 (1990).
- [Renner1998] Renner C., *et al.*, *Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . Phys. Rev. Lett. **80**, 149 (1998).
- [Revscolevschi1997] Revscolevschi A. and J. Jegoudez, *Growth of large High- T_c single crystals by floating zone method: a review*. Progress in Materials Science **42**, 321 (1997).
- [Rice1997] Rice T. M., *The rich variety of cuprates*. Physica B: Condensed Matter **241-243**, 5 (1997).
- [Rossat-Mignod1993] Rossat-Mignod J., *et al.*, *Inelastic neutron scattering study of the spin dynamics in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ system*. Physica B: Condensed Matter **192**, 109 (1993).
- [Ruan2001] Ruan K. Q., *et al.*, *The detailed transport property of the underdoped Bi-2212 system in the pseudogap state*. Physica C: Superconductivity **351**, 402 (2001).
- [Rullier-Albenque2000] Rullier-Albenque F., *et al.*, *Universal T_c depression by irradiation defects in underdoped and overdoped cuprates?* Europhys. Lett. **20**, 81 (2000).
- [Rullier-Albenque2003] Rullier-Albenque F., *et al.*, *Influence of Pair Breaking and Phase Fluctuations on Disordered High T_c Cuprate Superconductors*. Physical Review Letters **91**, 047001 (2003).
- [Ruyter1994] Ruyter A., *Thèse de Doctorat*. Université de Caen (1994).
- [Sachdev2003] Sachdev S., *Colloquium: Order and quantum phase transitions in the cuprate superconductors*. Reviews of Modern Physics **75**, 913 (2003).
- [Samanta1991] Samanta S. B., *et al.*, *High resolution STM/STS studies of Bi-O redox layers and superconductivity in pure and substituted Bi-2122 high- T_c cuprate*. Physica C **178**, 171 (1991).
- [Sanada1996] Sanada N., *et al.*, *Electronic states and superconducting properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Gd})\text{Cu}_2\text{O}_y$ studied by X-ray photoelectron and inverse-photoemission spectroscopy*. Physica C: Superconductivity **263**, 286 (1996).
- [Santander-Syro2003] Santander-Syro A. F., *Electrodynamique dans l'état normal et supraconducteur de Bi-2212: etude par spectroscopie infrarouge*. (2003).
- [Shafer1987] Shafer M. W., *et al.*, *Correlation of T_c with hole concentration in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ superconductors*. Phys. Rev. B **36**, 4047 (1987).
- [Shannon1976] Shannon R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A **32**, 751 (1976).
- [Shen1993] Shen Z.-X., *et al.*, *Anomalous large gap anisotropy in the a-b plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993).
- [Sheng1973] Sheng P., *et al.*, *Hopping Conductivity in Granular Metals*. Physical Review Letters **31**, 44 (1973).
- [Shklovskii1984] Shklovskii B. I. and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences (1984).

BIBLIOGRAPHIE

- [Sidis1996] Sidis Y., *et al.*, *Zinc-induced modification of the dynamical magnetic susceptibility in the superconducting state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ as revealed by inelastic neutron scattering*. Phys. Rev. B **53**, 6811 (1996).
- [Singh1999] Singh R. and D. R. Sita, *Thermoelectric power of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ system*. Physica C: Superconductivity **312**, 289 (1999).
- [Startseva1999] Startseva T., *et al.*, *Temperature evolution of the pseudogap state in the infrared response of underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **59**, 7184 (1999).
- [Stojkovic1999] Stojkovic B. P., *et al.*, *Charge Ordering and Long-Range Interactions in Layered Transition Metal Oxides*. Phys. Rev. Lett. **82**, 4679 (1999).
- [Subramanian1998] Subramanian M., *et al.*, Science **239**, 1015 (1998).
- [Sumana Prabhu1994] Sumana Prabhu P., M. S. Ramachandra Rao, and U. V. Varadaraju, *T_c suppression and conduction mechanisms in $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.93}\text{Ca}_{0.97-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($\text{R}=\text{Pr}$, Gd , and Er) systems*. Physical Review B **50**, 6929 (1994).
- [Sun1998] Sun X., *et al.*, *Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals from Bi-rich melts*. Physica C **305**, 227 (1998).
- [Sun1998] Sun X., *et al.*, *Pr-doping effect on the structure and superconductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals*. Physica C **307**, 67 (1998).
- [Sun1999] Sun X. F., *Hole filling and interlayer coupling in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals*. Physical Review B **59**, 8978 (1999).
- [Sutherland2003] Sutherland M., *et al.*, *Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: Low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **67**, 174520 (2003).
- [Tajima2005] Tajima S., *et al.*, *In-plane optical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Reduced superconducting condensate and residual Drude-like response*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **71**, 094508 (2005).
- [Tajima2003] Tajima S., *et al.*, *Comment on "Phase Diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Probed in the Infrared: Imprints of Charge Stripe Excitations"*. Physical Review Letters **91**, 129701 (2003).
- [Takagi1992] Takagi H., *et al.*, *Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. Lett. **69**, 2975 (1992).
- [Takagi1989] Takagi H., *et al.*, *Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ as investigated by transport and magnetic measurements*. Phys. Rev. B **40**, 2254 (1989).
- [Takamuku1991] Takamuku K., *et al.*, *Single crystal growth and characterization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ by TSFZ method*. Physica C: Superconductivity **185-189**, 451 (1991).
- [Takekawa1988] Takekawa S., *et al.*, *Single crystal growth of the superconductor $\text{Bi}_{2.0}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_8$* . Journal of Crystal Growth **92**, 687 (1988).
- [Takemura2000] Takemura T., *et al.*, *Scaling behaviour of the in-plane thermopower in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$ ($\text{R}=\text{Ca}$, Y , Pr , Dy and Er)*. Journal of Physics: Condensed Matter **12**, 6199 (2000).
- [Takenaka2002] Takenaka K., *et al.*, *Coherent-to-incoherent crossover in the optical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Charge dynamics of a bad metal*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **65**, 092405 (2002).
- [Takigawa1991] Takigawa M., *et al.*, *Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ($T_c=62\text{ K}$)*. Phys. Rev. B **43**, 247 (1991).
- [Tallon1993] Tallon J. L. and N. E. Flower, *Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is overdoped*. Physica C: Superconductivity **204**, 237 (1993).
- [Tallon2001] Tallon J. L. and J. W. Loram, *The doping dependence of T^* - what is the real high- T_c phase diagram?* Physica C: Superconductivity **349**, 53 (2001).
- [Tamasaku1992] Tamasaku K., *et al.*, *Charge dynamics across the CuO_2 planes in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Physical Review Letters **69**, 1455 (1992).

- [Tanahashi1989] Tanahashi N., *et al.*, *The Strontium Content Dependence of Pressure Effect in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$* . Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 762 (1989).
- [Tanner1990] Tanner D. B. and T. Timusk, *Optical properties of high-temperature superconductors*. Physical Properties of High Temperature Superconductors **III**, 363 (1990).
- [Tao1997] Tao H. J., *et al.*, *Observation of pseudogap in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals with electron tunneling spectroscopy*. Physica C: Superconductivity **282-287**, 1507 (1997).
- [Tarascon1987] Tarascon J. M., *et al.*, Science **235**, 1373 (1987).
- [Tarascon1989] Tarascon J. M., *et al.*, *Bismuth cuprate high- T_c superconductors using cationic substitution*. Physical Review B **39**, 4316 (1989).
- [Tarascon1988] Tarascon J. M. and Y. L. Page, *Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr,Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$* . Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **9382**, 37 (1988).
- [Thamizhavel1997] Thamizhavel A., *et al.*, *Growth and characterization of superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals*. Physica C: Superconductivity **275**, 279 (1997).
- [Thio1988] Thio T., *et al.*, *Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La_2CuO_4* . Phys. Rev. B **38**, 905 (1988).
- [Thurston1989] Thurston T. R., *et al.*, *Neutron scattering study of the magnetic excitations in metallic and superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$* . Phys. Rev. B **40**, 4585 (1989).
- [Timusk1999] Timusk T. and B. Statt, *The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey*. Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).
- [Torrance1989] Torrance J. B., *et al.*, *Properties that change as superconductivity disappears at high-doping concentrations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. B **40**, 8872 (1989).
- [Torrance1988] Torrance J. B., *et al.*, *Anomalous Disappearance of High- T_c Superconductivity at High Hole Concentration in Metallic $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. Lett. **61**, 1127 (1988).
- [Tranquada1997] Tranquada J. M., *Modulated spin and charge densities in cuprate superconductors*. Physica B: Condensed Matter **241-243**, 745 (1997).
- [Tranquada1997] Tranquada J. M., *et al.*, *Coexistence of, and Competition between, Superconductivity and Charge-Stripe Order in $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. Lett. **78**, 338 (1997).
- [Tranquada1996] Tranquada J. M., *et al.*, *Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. B **54**, 7489 (1996).
- [Tranquada1995] Tranquada J. M., *et al.*, *Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors*. Nature **375**, 561 (1995).
- [Trémolet2000] Trémolet E., *Magnétisme - Fondements*. Collection Grenoble Sciences 259 (2000).
- [Tsuei2000] Tsuei C. C. and J.R. Kirtley, *d-wave pairing symmetry in cuprate superconductors*. cond-mat 0004185 (2000).
- [Uchida2001] Uchida S., *Zn-impurity effect on high temperature*. Physica C **357**, 25 (2001).
- [Uchida1991] Uchida S., *et al.*, *Optical spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO_2 plan*. Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
- [Uchida1996] Uchida S., *et al.*, *c-axis optical spectra and charge dynamics in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$* . Phys. Rev. B **53**, 14558 (1996).
- [Uthayakumar2003] Uthayakumar S., *et al.*, *Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_8$ bulk textured crystals by IHFZ technique*. Physica C: Superconductivity **392-396**, 463 (2003).
- [Van der Marel2003] Van der Marel D., *et al.*, *Quantum critical behaviour in a high- T_c superconductor*. Nature **425**, 271 (2003).
- [Varma1999] Varma C. M., *Pseudogap Phase and the Quantum-Critical Point in Copper-Oxide Metals*. Phys. Rev. Lett. **83**, 3538 (1999).

BIBLIOGRAPHIE

- [Varma1989] Varma C. M., *et al.*, *Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors*. Phys. Rev. Letters **63**, 1996 (1989).
- [Villard1998] Villard G., *Cristallogense de cuprates de bismuth et de mercure: importance du dopage et de l'anisotropie sur les propriétés supraconductrices*. Thèse de l'Université de Caen (1998).
- [Villard1997] Villard G., *et al.*, *Growth and superconductivity of Bi₂Sr₂Ca_{1-x}YxCu₂O_{8+delta} single crystals in the T_c optimum region*. Physica C: Superconductivity **278**, 11 (1997).
- [Virosztek1990] Virosztek A. and J. Ruvalds, *Nested-Fermi-liquid theory*. Physical Review B (Condensed Matter) **42**, 4064 (1990).
- [Vojta2000] Vojta M., *et al.*, *Quantum Phase Transitions in d-Wave Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **85**, 4940 (2000).
- [Vom Hedt1994] Vom Hedt B., *et al.*, *Superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+delta} single crystals doped with Fe, Ni, and Zn*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **49**, 9898 (1994).
- [Wang1996] Wang R., *et al.*, *Thermoelectric power of the Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Ce_xCu₂O_{8+y}*. Superconductor Science and Technology **9**, 529 (1996).
- [Warren1989] Warren W. W., *et al.*, *Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in YBa₂Cu₃O_{6.7}*. Phys. Rev. Lett. **62**, 1193 (1989).
- [Watanabe1997] Watanabe T., *et al.*, *Anisotropic Resistivities of Precisely Oxygen Controlled Single-Crystal Bi₂/Sr₂/CaCu₂O_{8+delta}: Systematic Study on "Spin Gap" Effect*. Physical Review Letters **79**, 2113 (1997).
- [Weber1989] Weber W. H., *et al.*, *Raman studies of lanthanum cuprate superconductors*. J. Opt. Soc. Am. B **6**, 455 (1989).
- [Whilter1991] Whilter J. D. and R. S. Roth, *Phase Diagrams for High T_c Superconductors*. The American Ceramic Society (1991).
- [Yamada1997] Yamada K., *et al.*, *Low-frequency spin fluctuations in the superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄*. Physica C: Superconductivity **282-287**, 85 (1997).
- [Yamada1992] Yamada N. and M. Ido, *Pressure effects on superconductivity and structural phase transitions in La_{2-x}MxCuO₄ (M = Ba, Sr)*. Physica C: Superconductivity **203**, 240 (1992).
- [Yamada1994] Yamada Y., *et al.*, *Low-temperature specific-heat studies of Bi-Sr-Cu-O*. Physica C: Superconductivity **232**, 269 (1994).
- [Yamamoto1990] Yamamoto A., *et al.*, *Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8+x}*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **42**, 4228 (1990).
- [Yeh2004] Yeh K. W., *et al.*, *Growth of Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Pr_xCu₂O_y single crystals by traveling solvent floating zone method*. Journal of Crystal Growth **269**, 505 (2004).
- [Yeh2004] Yeh K. W., *et al.*, *Influence of some growth parameters upon the crystal growth of Bi-2212 family superconductor by traveling solvent floating zone method*. Materials Chemistry and Physics **86**, 382 (2004).
- [Yoshizaki1991] Yoshizaki R., *et al.*, *The effect of Ln substitution for Ca in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y}*. S421 (1991).
- [Yu1995] Yu F., *et al.*, *Tensor Magnetothermal Resistance in YBa₂Cu₃O_{7-x} via Andreev Scattering of Quasiparticles*. Phys. Rev. Lett. **74**, 5136 (1995).
- [Yu1994] Yu M. K. and J. P. Franck, *The specific heat of the 2201 BISCO high-T_c superconductor*. Physica C: Superconductivity **223**, 57 (1994).
- [Yusof2002] Yusof Z. M., *et al.*, *Quasiparticle Liquid in the Highly Overdoped Bi₂/Sr₂/CaCu₂O_{8+delta}*. Physical Review Letters **88**, 167006 (2002).
- [Zaanen1999] Zaanen J., *Self-Organized One Dimensionality*. Science **286**, 251 (1999).
- [Zaanen1985] Zaanen J., *et al.*, *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*. Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [Zanchi1996] Zanchi D. and H. J. Schulz, *Superconducting instabilities of the non-half-filled Hubbard model in two dimensions*. Phys. Rev. B **54**, 9509 (1996).

- [Zasadzinski2001] Zasadzinski J. F., *et al.*, *Correlation of Tunneling Spectra in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ with the Resonance Spin Excitation*. Phys. Rev. Lett. **87**, 067005 (2001).
- [Zhang1988] Zhang F. C. and R. T.M., *Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides*. Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [Zhang1993] Zhang H. and H. Sato, *Structural stability of Bi-based cuprates*. Physica C: Superconductivity **214**, 265 (1993).
- [Zhang1997] Zhang S. C., *A Unified Theory Based on $\text{SO}(5)$ Symmetry of Superconductivity and Antiferromagnetism*. Science **275**, 1089 (1997).
- [Zhao2001] Zhao G. M., *et al.*, *Isotope effects and possible pairing mechanism in optimally doped cuprate superconductors*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2333 (2001).
- [Zhao2000] Zhao X., *et al.*, *Growth and characterization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ single crystals by self-flux method*. Physica C **336**, 131 (2000).
- [Zhou1999] Zhou X. J., *et al.*, *One-Dimensional Electronic Structure and Suppression of d -Wave Node State in $(\text{La}_{1.28}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.12})\text{CuO}_4$* . Science **286**, 268 (1999).

BIBLIOGRAPHIE

Annexes

Annexe A : Spectre électromagnétique et unités

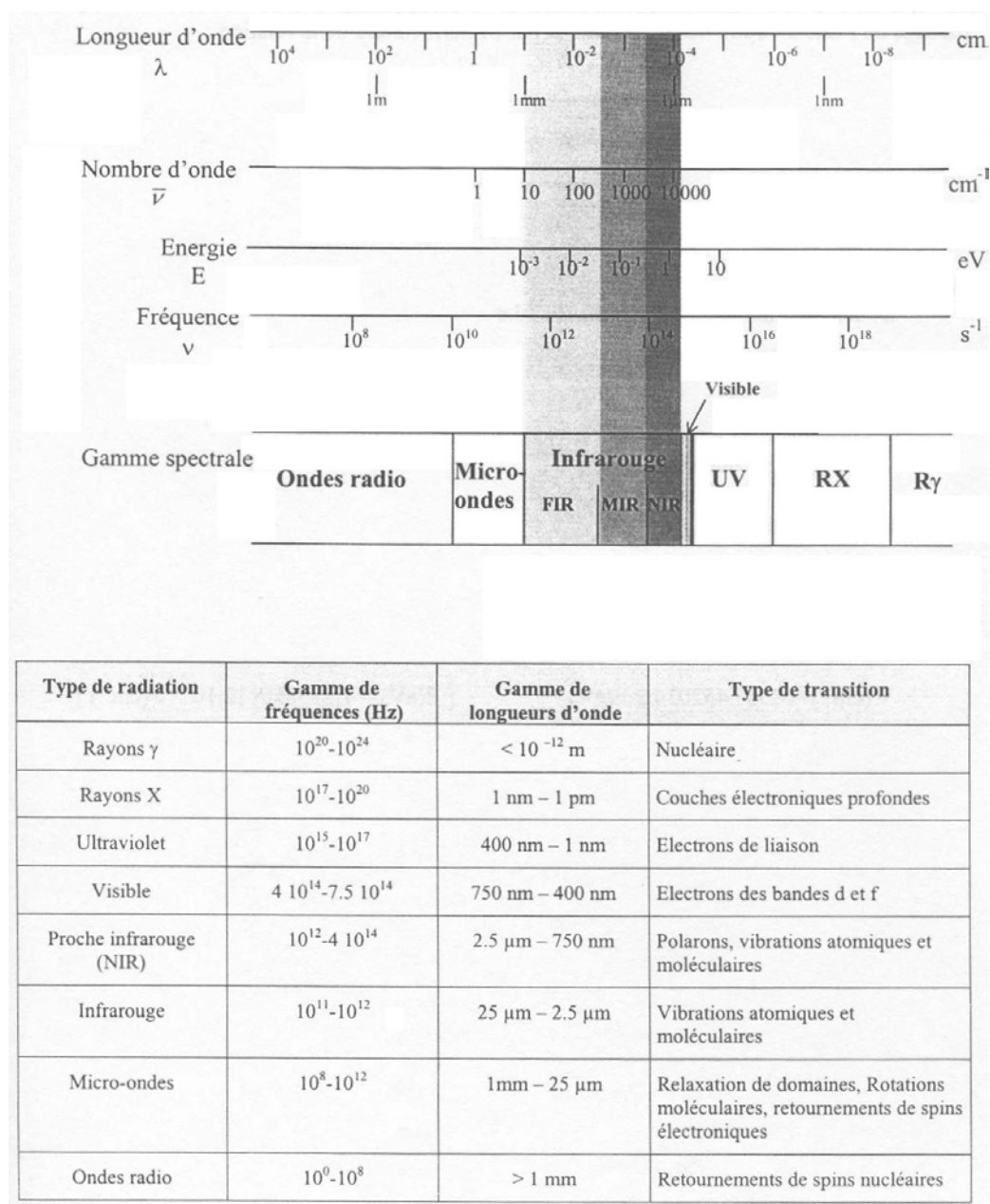


Figure A.1 : Spectre électromagnétique et ses différentes gammes spectrales

En spectroscopie, on peut utiliser différentes unités d'énergie comme le cm^{-1} ou l'eV. Le passage de l'une à l'autre des unités se fait par l'intermédiaire de la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} = \hbar\omega$$

- E : énergie (J)
- h : cte de Planck = $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ J.s

Annexe A

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457168.10^{-34} \text{ J.s.rad}^{-1}$
- ν : fréquence (s^{-1})
- c : célérité de la lumière dans le vide ; $c = 2,997925.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- λ : longueur d'onde (m)
- $\bar{\nu}$: nombre d'onde (m^{-1})
- ω : pulsation (rad.s^{-1})

Conversion d'unité :

$$1 \text{ eV} = 1,602176.10^{-19} \text{ J}$$

$$E(\text{eV}) = 1,23985112.10^{-4} \bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$$

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 8065,452034 E(\text{eV})$$

$$\omega (\text{rad.s}^{-1}) = 1,883656268.10^{11} \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) \quad \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 5,308824209.10^{-12} \omega (\text{rad.s}^{-1})$$

Calcul de la conductivité optique :

$$\sigma' = \epsilon_v \cdot \omega \cdot \epsilon''$$

$$\sigma'(\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}) = \epsilon_v \cdot \omega (\text{rad.s}^{-1}) \cdot \epsilon''$$

$$\epsilon_v = \frac{10^7}{4 \cdot \pi \cdot c^2} = 8,854185337.10^{-12} \text{ F/m (s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

$$\sigma'(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \cdot \epsilon'' \cdot 8,854185337.10^{-12} \cdot 1,883656268.10^{11}/100$$

$$\boxed{\sigma'(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) \cdot \epsilon'' / 59,95835876}$$

Calcul de la densité électronique :

$$N_{\text{eff}}(\text{e}^-/\text{m}^3) = \frac{2 \cdot m^*}{\pi \cdot e^2} \int_0^\infty \sigma'(\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}) \cdot d\omega (\text{rad.s}^{-1})$$

$$m^* = 9,10956.10^{-31} \text{ kg}$$

$$\sigma'(\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}) = 100 \cdot \sigma'(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

$$\int_0^\infty \sigma'(\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}) \cdot d\omega (\text{rad.s}^{-1}) = 100 \cdot 1,883656268.10^{11} \cdot \sum_0^{\omega_c} \sigma'(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}) \cdot \Delta\omega (\text{cm}^{-1})$$

$$S = \sum_0^{\omega_c} \sigma'(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}) \cdot \Delta\omega (\text{cm}^{-1})$$

$$N_{\text{eff}}(\text{e}^-/\text{m}^3) = \frac{2 \cdot 9,10956.10^{-31}}{\pi \cdot (1,60219 \cdot 10^{-19})^2} \cdot 100 \cdot 1,883656268.10^{11} \cdot S$$

$$\boxed{N_{\text{eff}}(\text{e}^-/\text{m}^3) = 4,25550392.10^{20} \cdot S}$$

La somme S est calculée de 0 à la fréquence de coupure ω_c .

Calcul du taux de diffusion et de la masse effective (Drude généralisé) :

$$\sigma = \frac{\varepsilon_v \cdot \Omega_p^2}{\left(\frac{1}{\tau} - i \cdot \omega \cdot \frac{m^*}{m} \right)}$$

$$\sigma'(\Omega^{-1} \cdot m^{-1}) = \varepsilon_v (s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}) \cdot \Omega_p^2 (\text{rad}^2 \cdot s^{-2}) \cdot \tau (m^{-1})$$

$$\sigma'(\Omega^{-1} \cdot m^{-1}) = \varepsilon_v (\Omega^{-1}) \cdot \Omega_p^2 (\text{rad} \cdot s^{-1}) \cdot \tau$$

$$\sigma'(\Omega^{-1} \cdot m^{-1}) = \varepsilon_v (\Omega^{-1}) \cdot 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \Omega_p^2 (m^{-1}) \cdot \tau$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\tau} (cm^{-1}) = 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \varepsilon_v \cdot \Omega_p^2 (cm^{-2}) \cdot \sigma'(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$$

$$\Rightarrow \frac{m}{m^*} = \frac{2 \cdot \pi \cdot c \cdot \varepsilon_v}{\omega (cm^{-1})} \cdot \Omega_p^2 (cm^{-2}) \cdot \sigma'(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$$

$\frac{1}{\tau} (cm^{-1}) = \Omega_p^2 (cm^{-2}) \cdot \sigma'(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}) / 59,95835876$ $\frac{m}{m^*} = \Omega_p^2 (cm^{-2}) \cdot \sigma''(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}) / (59,95835876 \cdot \omega (cm^{-1}))$
--

Annexe A

Ces travaux ont fait l'objet des publications suivantes :

- *Influence of doping agents on the behaviour of the modulated Bi-2212 compound*
C. Autret-Lambert, **B. Pignon**, S. Lambert, M. Gervais, J.M. Bassat, R. Decourt, I. Laffez, L. Ammor et F. Gervais
A paraître
- *Comparison of solid-state reaction and modified citrate process for Bi-2212 ceramics synthesis*
B. Pignon, E. Veron, J. Noudem, A. Ruyter, L. Ammor, I. Monot-Laffez
Accepté dans Physica C
- *Crystal growth of Y and Zn-substitued $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals by travelling floating zone method*
F.Schoenstein, F. Giovannelli, S. Pruvost, **B. Pignon**, E. Veron, J. Noudem, I. Monot-Laffez
A paraître
- *Crystal growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals by travelling floating zone method with pre-melting*
S. Pruvost, **B. Pignon**, F. Giovannelli, E. Veron, C. Autret-Lambert, J. Noudem, I. Monot-Laffez
A paraître

Posters, communications orales, congrès internationaux :

- *Croissance cristalline dans un four à image d'un matériau supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Poster et communication orale)*
B. Pignon, S. Pruvost, F. Giovannelli, L. Ammor et I. Monot-Laffez
Doctoriales 2004 – Nouan le Fuzelier, France (Octobre 2004)
- *$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals growth by traveling floating zone and yttrium and zinc doping effects (Poster)*
B. Pignon, S. Pruvost, F. Giovannelli, E. Veron, L. Ammor, I. Monot-Laffez
Spectroscopies in Novel Superconductors – Sitges, Espagne (Juillet 2004)
- *$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ no-doped and yttrium/zinc doped single crystals growth by traveling floating zone (Poster)*
B. Pignon, S. Pruvost, F. Giovannelli, E. Veron, L. Ammor, I. Monot-Laffez
G.D.R. Nouveaux états électroniques des matériaux – Aspet, France (Juin 2004)
- *Growth of large $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ single crystals superconductors by the floating zone method (Poster et communication orale)*
B. Pignon, S. Pruvost, E. Veron, L. Ammor, I. Monot-Laffez
Heigth annual Meeting on Health, Science and Technology – Tours, France (Mai 2004)
- *Croissance cristalline par fusion de zone de monocristaux d'oxyde supraconducteur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Poster)*
B. Pignon, S. Pruvost, F. Giovannelli, E. Veron, M. Zaghrioui, N. Poirrot, L. Ammor, I. Monot-Laffez
Colloque National de la Recherche Universitaire dans les I.U.T. – Nice, France (Mai 2004)
- *$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ elaboration by citrate method (Poster et communication orale)*
B. Pignon, E. Veron, L. Ammor, I. Monot-Laffez
Seventh annual Meeting on Health, Science and Technology – Tours, France (Mai 2003)

Annexe B

- *Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+d} elaboration by sol-gel method (Communication orale)*

B. Pignon, E. Veron, J. Noudem, L. Ammor, I. Laffez

5th Studium meetings : Application of oxides materials – Tours, France (Mars 2003)

Travaux pré-doctoraux :

- *Universal scaling for both isotropic and anisotropic irradiated superconductors.*

B. Pignon, A. Ruyter, and L. Ammor

Accepté dans une issue spéciale de Journal of Physics and Chemistry of Solids – SNS2004

- *Driven depinning of vortices in irradiated microbridge single-crystals of Bi-2212.*

A. Ruyter, **B. Pignon**, D. Plessis, P. Topart, J. Plain, Ch. Simon, A. Maignan, and L.

Ammor

Accepté dans une issue spéciale de Journal of Physics and Chemistry of Solids – SNS2004

- *Vortex dynamics in heavy-ion-irradiated single crystals of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ + and*

Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O₈ + : Comparison from transport measurements

L. Ammor, N.H. Hong, **B. Pignon**, and A. Ruyter

Physical Review B, 70, 224509 (2004)

- *Angle Resolved I-V characteristics measurements in Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O_{8+d} single crystals with columnar defects*

L. Ammor, **B. Pignon**, N.H. Hong and A. Ruyter

Physical Review B, 69, 224511 (2004)

- *Comparative study on dissipation behaviour of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} and*

Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr₂CaCu₂O_{8+d} single crystals with columnar defect

L. Ammor, **B. Pignon**, N.H. Hong and A. Ruyter

Superconductor Science and Technology, 17, 1037 (2004)

- *Comparative study of the I-V scaling in highly anisotropic Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} and isotropic (K,Ba)BiO₃ heavy- ion-irradiated single crystals.*

L. Ammor, **B. Pignon** and A. Ruyter

Physical Review B, 69, 134508 (2004)

- *Low-temperature vortex dynamics in (Bi,Pb)₂212 single crystals with columnar defects aligned at 45° to the c-axis*

L. Ammor, **B. Pignon** and A. Ruyter

Physica B, 349, 24 (2004)

- *Peak effect in an irradiated microbridge of Bi-2212 single crystal : evidence for a Bragg Bose glass ?*

A. Ruyter, L. Ammor, **B. Pignon**, J. Plain, D. Plessis, P. Topart, A. Maignan and CH.

Simon

Materials Science and Engineering B, 104, 113 (2003)

- *Bose-Glass transition in Pb-substituted Bi-2212 single crystals containing parallel titled columnar defects*

L. Ammor, **B. Pignon**, A. Ruyter and J.C. Soret

Physica C, 385, 393 (2003)

- *Effect of inclined columnar defects on flux lines pinning in Pb-substituted Bi-2212 single crystals*

L. Ammor, D. Barros, A. Ruyter, R. De Sousa, **B. Pignon** and J.C. Soret

- B2 -

Solid State Communications, 124, 29 (2002)

- *Universality of the I-V scaling in highly anisotropic Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ and isotropic (K,Ba)BiO₃ single crystals in the presence of columnar defects (Poster)*

Vortex dynamics : Evidence for a surface depinning mechanism (Poster)

Spectroscopies in Novel Superconductors – Sitges, Espagne (Juillet 2004)

- *Low temperature vortex dynamics in (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} with tilted columnar defects (Poster)*

7th International Conference on Materials and Mechanisms of SHTC – Rio de Janeiro, Brazil (May 2003)

- *Study of the Bose glass – vortices liquid transition in Bi-2212 single crystals with columnar defects (Poster)*

Materials TOURS 2002 – Tours, France (October 2002)

- *Bose Glass transition in Pb-substituted Bi-2212 single crystal containing parallel tilted columnar defects (Poster)*

GDR 2284 “Systèmes élastiques en potentiel désordonné” – Carcassonne, France (September 2002)

- *Effect of inclined columnar defects on vortices dynamic in the (Bi,Pb)₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} compound (Poster)*

8th days of the condensed matter –Marseille, France (August 2002)

Annexe B

In this work, we have investigated the phase diagram (T,p) through the effects of doping on the electronics properties of two systems $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. First, the optical conductivity in two configurations, in-plane and out-of-plane, for two $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ compounds (an under-doped with $x = 0.08$ and the optimally doped with $x = 0.15$) was analyzed. For under-doped case, along the c-axis and at low frequencies, we observed a decrease of the optical conductivity as temperature decreases. Moreover, with the in-plane configuration and at low frequencies, we have found a suppression of the scattering rate, which was accompanied by an increase of the effective mass when the temperature decreases. Since these results are only obtained in the under-doped one, they might be attributed to a signature of the pseudo-gap phase.

In order to compare and to study the behavior of the Bi-2212 cuprate, we have synthesized $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ samples. The yttrium substitution modifies the charge carriers concentration and the zinc substitution leads to a suppression of the superconductivity. At first, we have studied ceramics samples. Two ways of synthesis were used : the conventional solid-state reaction and the modified citrate process. The latter one has shown an improved purity and cristallinity. Transport measurements have shown that at high temperature, samples turn from a metallic state to a semi-conductive state upon the yttrium and zinc substitutions.

We have grown $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ crystals in an image furnace. The tests have shown that the growth is complex. After having optimized the parameters of the fusion on the un-doped composition, we have obtained single crystals with a typical size $15 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$. For the substitutions, the yttrium prevents the growth of big crystals (i.e. the size could not exceed $3 \times 1.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$). The solubility limit of the zinc substitution on the copper site has been found to be equal to 0.03. Finally, we have grown and characterized single crystals with composition $\text{Bi}_{1.99}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{0.76}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{8+\delta}$.

Dans ce mémoire, nous avons approché l'étude du diagramme de phase (T,p) des cuprates à travers l'étude des effets du dopage sur les propriétés électroniques de deux systèmes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. Dans un premier temps, la conductivité optique de deux échantillons $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ a été analysée, dans les plans et perpendiculairement aux plans : un composé sous-dopé ($x = 0,08$) et le composé optimalement dopé ($x = 0,15$). Suivant l'axe c et à faibles fréquences, nous avons observé une diminution de la conductivité optique en diminuant la température pour l'échantillon sous-dopé. Dans les plans et pour le même composé, nous avons montré que le taux de diffusion diminuait et que la masse effective augmentait, lorsque la température diminue et à faibles fréquences. Puisque ces résultats ne sont obtenus que sur l'échantillon sous-dopé, ils peuvent correspondre à une signature de la phase de pseudo-gap.

Dans le but de comparer et d'étudier le comportement du cuprate Bi-2212, nous avons synthétisé des échantillons de composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$. La substitution à l'yttrium modifie la concentration des porteurs et la substitution au zinc conduit à la suppression de la supraconductivité. Nous avons d'abord analysé des échantillons céramiques. Deux voies d'élaboration ont été confrontées : la voie solide et la voie citrate modifiée. Cette dernière a montré une meilleure cristallinité et un caractère monophasé des poudres, caractéristiques importantes pour la croissance cristalline. Les mesures de transport ont montré que les céramiques évoluaient d'un régime métallique vers un comportement semi-conducteur, à haute température, en fonction de la substitution à l'yttrium mais également au zinc.

Finalement, nous nous sommes intéressés à la croissance de monocristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y\text{O}_{8+\delta}$ dans un four à image. Les expériences ont montré que la croissance était délicate. Après avoir optimisé les paramètres de la fusion pour la composition non-dopée, nous avons fait croître des monocristaux de taille $15 \times 5 \times 0,2 \text{ mm}^3$. Pour les substitutions, l'yttrium empêche la croissance de larges monocristaux qui n'excèdent pas la taille de $3 \times 1,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$. La limite de solubilité du zinc sur site cuivre a été définie à 0,03. A partir de ces résultats, des monocristaux de composition $\text{Bi}_{1.99}\text{Sr}_{2.01}\text{Ca}_{0.76}\text{Y}_{0.3}\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{8+\delta}$ ont été synthétisés et caractérisés.